

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6078040号
(P6078040)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 10/0568 (2010.01)

HO 1 M 10/0568

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 4/58 (2010.01)

HO 1 M 4/58

請求項の数 5 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2014-230398 (P2014-230398)
 (22) 出願日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
 (65) 公開番号 特開2016-29634 (P2016-29634A)
 (43) 公開日 平成28年3月3日 (2016.3.3)
 審査請求日 平成27年10月29日 (2015.10.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-237147 (P2013-237147)
 (32) 優先日 平成25年11月15日 (2013.11.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-237158 (P2013-237158)
 (32) 優先日 平成25年11月15日 (2013.11.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-149489 (P2014-149489)
 (32) 優先日 平成26年7月23日 (2014.7.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 石川 純
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 濑尾 哲史
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 横井 里枝
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 門間 裕史
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電装置

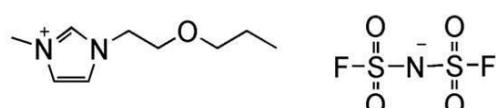
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、電解液とを有し、

前記電解液は、下記式で表される 1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミドと、アルカリ金属塩とを有することを特徴とする蓄電装置。

【化 1】



10

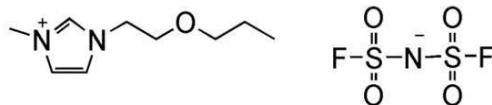
【請求項 2】

正極と、負極と、電解液とを有し、

前記負極は、黒鉛を有し、

前記電解液は、下記式で表される 1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミドと、アルカリ金属塩とを有することを特徴とする蓄電装置。

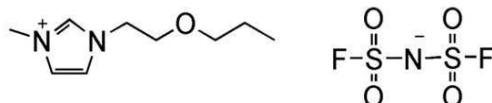
【化2】



【請求項3】

正極と、負極と、電解液とを有し、
 前記正極は、LiFePO₄を有し、
 前記負極は、黒鉛を有し、
 前記電解液は、下記式で表される1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミドと、アルカリ金属塩とを有することを特徴とする蓄電装置。 10

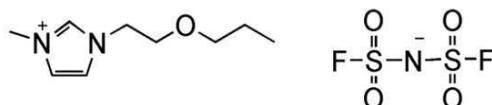
【化3】



【請求項4】

正極と、負極と、電解液とを有し、
 前記正極は、LiCO₂を有し、
 前記負極は、黒鉛を有し、
 前記電解液は、下記式で表される1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミドと、アルカリ金属塩とを有することを特徴とする蓄電装置。 20

【化4】



【請求項5】

30

請求項1乃至請求項4のいずれか一において、
 前記正極は、集電体としてアルミニウムを有し、
 前記負極は、集電体として銅を有することを特徴とする蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一態様は、化合物、該化合物を用いた非水電解質、該非水電解質を用いた蓄電装置に関する。 40

【0002】

なお、本発明の一態様は、上記の技術分野に限定されない。本明細書等で開示する発明の一態様の技術分野は、物、方法、または、製造方法に関するものである。または、本発明の一態様は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物(コンポジション・オブ・マター)に関するものである。そのため、より具体的に本明細書で開示する本発明の一態様の技術分野としては、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、記憶装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法、を一例として挙げることができる。

【0003】

なお、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子および装置全般を指すものである。

【背景技術】

50

【0004】

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話やスマートフォン、ノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ等の電子機器、あるいは医療機器、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、またはプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

【0005】

このように、様々な分野または用途でリチウムイオン二次電池は用いられている。そのなかで、リチウムイオン二次電池に求められる特性として、高エネルギー密度、優れたサイクル特性および様々な動作環境での安全性などがある。

10

【0006】

汎用されているリチウムイオン二次電池の多くは、非水溶媒とリチウムイオンを有するリチウム塩を含む非水電解質（非水電解液ともいう。）を有している。そして、当該非水電解質としてよく用いられている有機溶媒としては、誘電率が高くイオン導電性に優れたエチレンカーボネートなどの有機溶媒などがある。

【0007】

しかし、上記有機溶媒は揮発性および低引火点を有しており、この有機溶媒をリチウムイオン二次電池に用いた場合、内部短絡や過充電などに起因したリチウムイオン二次電池の内部温度の上昇によるリチウムイオン二次電池の破裂や発火などが生じる可能性がある。

20

【0008】

上記を考慮し、難燃性および難揮発性であるイオン液体（常温溶融塩ともいう。）をリチウムイオン二次電池の非水電解質の非水溶媒として用いることが検討されている。例えば、エチルメチルイミダゾリウム（EMI）カチオンを含むイオン液体、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム（P13）カチオンを含むイオン液体、またはN-メチル-N-プロピルピペリジニウム（PP13）カチオンを含むイオン液体などがある（特許文献1参照）。

【0009】

30

また、イオン液体のアニオン成分およびカチオン成分を改良することで、低粘度および低融点かつ高い導電性を有するイオン液体を用いるリチウムイオン二次電池が開示されている（特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2003-331918号公報

【特許文献2】国際公開第2005/63773号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0011】

リチウムイオン二次電池の非水電解質の溶媒として、イオン液体に代表されるように、非水溶媒の開発は進んではきてはいるものの、粘度、融点、伝導性、またはコストといった様々な面で改善の余地が残されており、より優れた非水溶媒の開発が望まれている。

【0012】

例えば、非水溶媒として、カチオン成分に脂肪族化合物のカチオンを用いるイオン液体を用いた場合、該イオン液体の粘性が高いため、イオン（例えば、リチウムイオン）の伝導性が低い。また、該イオン液体をリチウムイオン二次電池に用いた場合、低温環境下（とくに0℃以下）において、該イオン液体（具体的には該イオン液体を有する電解質）の抵抗が高くなり、電池として動作しなくなる。

50

【0013】

また、イミダゾリウムカチオンを含むイオン液体は、高温でのサイクル特性が悪い場合がある。これは、イミダゾリウムカチオンの還元電位の低さに由来する還元分解の可能性がある。したがって、イミダゾール環を有するイミダゾリウムカチオンにおいて、還元電位を大幅に変えることは難しい可能性がある。

【0014】

そこで、本発明の一態様は、イオン液体を構成する化合物であって、該化合物から構成されるイオン液体を含む非水溶媒の低温環境下でのリチウム伝導性が高いこと、高耐熱性であること、使用できる温度範囲が広いこと、凝固点（融点）が低いこと、または粘性が低いことなどの特性のうち、少なくとも1つを満たす化合物を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、該イオン液体を含む非水電解質を用いた蓄電装置であって、該非水電解質のリチウム伝導性が高いこと、低温環境下で高いリチウム伝導性を示すこと、高耐熱性であること、使用できる温度範囲が広いこと、凝固点（融点）が低いこと、または粘性が低いことなどの特性のうち、少なくとも1つを満たす非水電解質を用いた蓄電装置を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、高温での蓄電装置のサイクル特性が改善される化合物を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、還元電位が高い化合物を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な化合物を提供することを課題とする。

10

【0015】

また、本発明の一態様は、高性能な蓄電装置を作製できる化合物を含む非水溶媒を提供することを課題とする。また、本発明の一態様は、高性能な蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明の一態様は、安全性の高い蓄電装置を提供することを課題とする。または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置を提供することを課題とする。

20

【0016】

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの課題の全てを解決する必要はない。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

【課題を解決するための手段】

【0017】

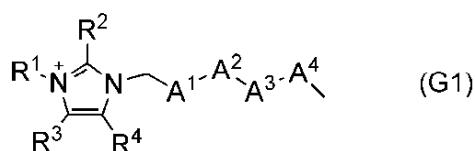
30

そこで、本発明の一態様は、粘度が低いイミダゾリウムカチオンを含むイオン液体を用いる。本発明の一態様は、一般式（G1）で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有し、アニオンは、1価のアミドアニオン、1価のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン（SO₃⁻）、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン（BF₄⁻）、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、またはヘキサフルオロリン酸アニオン（PF₆⁻）、パーフルオロアルキルリン酸アニオンのいずれか一をであることを特徴とする化合物である。

【0018】

【化1】

40



（R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。また、式中、A¹乃至A⁴は、それぞれ独立に、メチレン基または酸素原子を表し、A¹乃至A⁴の少なくとも1つは酸素原子である。）

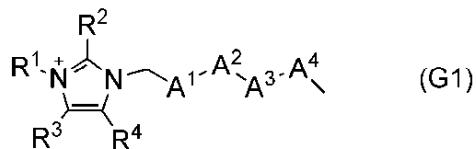
【0019】

50

また、本発明の他の一態様は、一般式 (G1) で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有し、アニオンは、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオンであることを特徴とする化合物である。

【0020】

【化2】



10

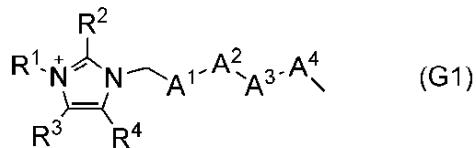
(R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。また、式中、A¹乃至A⁴は、それぞれ独立に、メチレン基または酸素原子を表し、A¹乃至A⁴の少なくとも1つは酸素原子である。)

【0021】

また、本発明の他の一態様は、一般式 (G1) で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有し、アニオンは、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオンであることを特徴とする化合物である。

【0022】

【化3】



20

(R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。また、式中、A¹乃至A⁴は、それぞれ独立に、メチレン基または酸素原子を表し、A¹乃至A⁴の少なくとも1つは酸素原子である。)

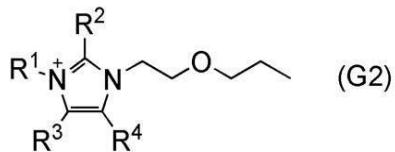
30

【0023】

また、本発明の他の一態様は、一般式 (G2) で表されるカチオンと、1価のアニオンとを有する化合物である。

【0024】

【化4】



40

(R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。)

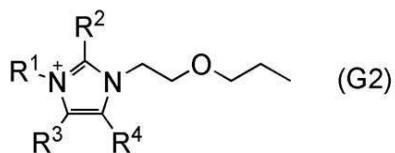
【0025】

また、本発明の他の一態様は、一般式 (G2) で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有し、アニオンは、1価のアミドアニオン、1価のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン (SO₃F⁻)、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン (BF₄⁻)、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、またはヘキサフルオロリン酸アニオン (PF₆⁻)、パーフルオロアルキルリン酸アニオンのいずれか一であることを特徴とする化合物である。

50

【0026】

【化5】



(R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。)

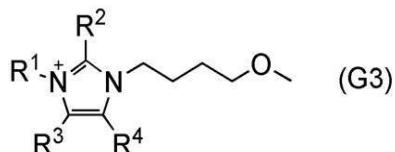
10

【0027】

また、本発明の他の一態様は、一般式(G3)で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有し、アニオンは、1価のアミドアニオン、1価のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン(SO₃F⁻)、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン(BF₄⁻)、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、またはヘキサフルオロリン酸アニオン(PF₆⁻)、パーフルオロアルキルリン酸アニオンのいずれか一であることを特徴とする化合物である。

【0028】

【化6】



20

(R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。)

【0029】

また、本発明の他の一態様は、アルカリ金属塩および非水溶媒を含む非水電解質であって、非水溶媒は、上記化合物のいずれか一を含むことを特徴とする非水電解質である。

30

【0030】

また、本発明の他の一態様は、5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体を有する蓄電装置であって、5員環のヘテロ芳香環は一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

【0031】

また、本発明の他の一態様は、単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体を有する蓄電装置であって、5員環のヘテロ芳香環は一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

40

【0032】

また、上記構成において、5員環のヘテロ芳香環中のヘテロ原子の少なくとも1つに上記直鎖が導入されることが好ましい。

【0033】

また、本発明の他の一態様は、5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体を有する蓄電装置であって、5員環のヘテロ芳香環は一以上の窒素原子で構成され、一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含

50

むことを特徴とする蓄電装置である。

【0034】

また、本発明の他の一態様は、単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体を有する蓄電装置であって、前記5員環のヘテロ芳香環は一以上の窒素原子で構成され、一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

【0035】

また、上記構成において、5員環のヘテロ芳香環中の窒素原子の少なくとも1つは上記直鎖が導入されることが好ましい。

10

【0036】

また、上記構成において、上記単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンは、イミダゾリウムカチオンである。

【0037】

また、本発明の他の一態様は、5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体と、アルカリ金属塩と、を含む非水電解質を有する蓄電装置であって、前記5員環のヘテロ芳香環は一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

【0038】

また、本発明の他の一態様は、単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体と、アルカリ金属塩と、を含む非水電解質を有する蓄電装置であって、前記5員環のヘテロ芳香環は一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

20

【0039】

また、上記構成において、5員環のヘテロ芳香環中のヘテロ原子の少なくとも1つに上記直鎖が導入されることが好ましい。

【0040】

また、本発明の他の一態様は、5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体、アルカリ金属塩と、を含む非水電解質を有する蓄電装置であって、前記5員環のヘテロ芳香環は一以上の窒素原子で構成され、一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

30

【0041】

また、本発明の他の一態様は、単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンおよびカチオンに対するアニオンを有するイオン液体、アルカリ金属塩と、を含む非水電解質を有する蓄電装置であって、前記5員環のヘテロ芳香環は一以上の窒素原子で構成され、一以上の置換基を有し、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含むことを特徴とする蓄電装置である。

40

【0042】

また、上記構成において、5員環のヘテロ芳香環中の窒素原子に上記直鎖が導入されることが好ましい。

【0043】

また、上記構成において、上記単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンは、イミダゾリウムカチオンである。

【0044】

また、上記構成において、アルカリ金属塩がリチウム塩であることが好ましい。

【発明の効果】

50

【0045】

本発明の一態様により、高性能な蓄電装置を作製できるイオン液体を構成する化合物を提供することができる。また、高性能な蓄電装置を提供することができる。また、本発明の一態様により、安全性の高い蓄電装置を提供することができる。または、本発明の一態様により、新規な化合物を提供することができる。または、本発明の一態様により、新規な蓄電装置を提供することができる。なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】実施の形態に係る、コイン型の二次電池を説明する図。

【図2】実施の形態に係る、円筒型の二次電池を説明する図。

【図3】実施の形態に係る、薄型の二次電池を説明する図。

【図4】実施の形態に係る、薄型の二次電池を説明する図。

【図5】実施の形態に係る、薄型の二次電池を説明する図。

【図6】実施の形態に係る、角型の二次電池を説明する図。

【図7】実施の形態に係る、蓄電装置を説明する図。

【図8】実施の形態に係る、蓄電装置を説明する図。

20

【図9】実施の形態に係る、蓄電装置を説明する図。

【図10】実施の形態に係る、フレキシブルな二次電池を有する電子機器。

【図11】実施の形態に係る、二次電池を有する車両。

【図12】本発明の一態様に係るイオン液体の中間体の¹H NMRチャート。

【図13】本発明の一態様に係るイオン液体の¹H NMRチャート。

【図14】本発明の一態様に係るイオン液体の中間体の¹H NMRチャート。

【図15】本発明の一態様に係るイオン液体の¹H NMRチャート。

【図16】本発明の一態様に係るイオン液体の¹H NMRチャート。

【図17】本発明の一態様に係るイオン液体の中間体の¹H NMRチャート。

30

【図18】本発明の一態様に係るイオン液体の¹H NMRチャート。

【図19】本発明の一態様に係るイオン液体の中間体の¹H NMRチャート。

【図20】本発明の一態様に係るイオン液体の¹H NMRチャート。

【図21】実施例のコインセルの構造を説明する図。

【図22】実施例の試料の初回充放電特性の測定結果を示す図。

【図23】実施例の試料の初回充放電特性の測定結果を示す図。

【図24】実施例の試料の初回充放電特性の測定結果を示す図。

【図25】実施例の試料の初回充放電特性の測定結果を示す図。

【図26】実施例の試料の初回充放電効率およびサイクル特性の測定結果を示す図。

【図27】実施例の試料のレート特性の測定結果を説明する図。

40

【図28】実施例の試料のエージングについて説明する図。

【図29】実施例の試料のサイクル特性の測定結果を示す図。

【図30】実施例の試料のレート特性の測定結果を説明する図。

【図31】実施例の試料のレート特性の測定結果を説明する図。

【図32】実施例の試料の温度特性の測定結果を説明する図。

【図33】実施例の試料の温度特性の測定結果を説明する図。

【図34】実施例の示差走査熱量測定結果を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0047】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨およびその範囲から逸脱することなくその形態

50

および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、図面を用いて発明の構成を説明するにあたり、同じものを指す符号は異なる図面間でも共通して用いる。また、同様のものを指す際にはハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。なお、各図面において示す各構成の、大きさ、層の厚さ、または領域は、明瞭化のために誇張されて表記している場合がある。従って、必ずしもそのスケールに限定されない。

【0048】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様である蓄電装置に用いられる非水溶媒について説明する。

10

【0049】

本発明の一態様に係る蓄電装置に用いられる非水溶媒は、イオン液体を有し、該イオン液体は、一以上の置換基を有する5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンと、該カチオンに対するアニオンと、を有する。

【0050】

上記イオン液体の5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンにおいて、一以上の置換基の少なくとも一は4原子以上の直鎖であり、かつC、O、Si、N、S、Pのうち一種または複数種を含む。また、該直鎖は、置換基（側鎖も含む）を有していてもよい。該直鎖に導入される置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。

20

【0051】

該置換基が上記直鎖を有している（たとえば、ブチル基、エトキシメチル基、1,3ジメチルブチル基など）と、イオン液体のカチオン種を立体的に嵩高くすることで電池内部の副反応（充電時における黒鉛へのカチオン挿入および非水溶媒の分解、それに伴うガスの発生等）を抑制することができる。しかし、直鎖の炭素数が増えるにつれて、イオン液体の粘度も増大する傾向を有するため、所望の充放電効率および所望の粘度に応じて直鎖の炭素数を適宜制御することが好ましい。

【0052】

上記イオン液体の5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンとしてはベンゾイミダゾリウムカチオン、ベンゾオキサゾリウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン等がある。単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンとしてはオキサゾリウムカチオン、チアゾリウムカチオン、イソオキサゾリウムカチオン、イソチアゾリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン等がある。化合物の安定性、粘度およびイオン伝導度、並びに合成の簡易さから、単環式化合物である5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンであることが好ましく、特にイミダゾリウムカチオンは粘度の低下が期待できるため好ましい。

30

【0053】

また、上記イオン液体におけるアニオンは、5員環のヘテロ芳香環を有するカチオンとイオン液体を構成する一価のアニオンである。当該アニオンとして、例えば、1価のアミドアニオン、1価のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン(SO_3F^-)、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン(BF_4^-)、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン(PF_6^-)またはパーフルオロアルキルリン酸アニオン等が挙げられる。そして、1価のアミドアニオンとしては、 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ($n = 0$ 以上3以下)、1価の環状のアミドアニオンとしては、 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などがある。1価のメチドアニオンとしては、 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ($n = 0$ 以上3以下)、1価の環状のメチドアニオンとしては、 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}^-$ (CF_3SO_2)などがある。パーフルオロアルキルスルホン酸アニオンとしては、 $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ ($m = 0$ 以上4以下)などがある。パーフルオロアルキルホウ酸アニオンとしては、 $\{\text{BF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ ($n = 0$ 以上3以下、 $m = 1$ 以上4以下、 $k = 0$ 以上2m以下)などがある

40

50

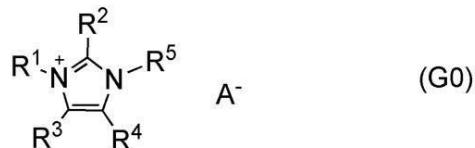
。パーフルオロアルキルリン酸アニオンとしては、 $\{PF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ ($n = 0$ 以上 5 以下、 $m = 1$ 以上 4 以下、 $k = 0$ 以上 2 m 以下) などがある。なお、当該アニオンはこれらに限るものではない。

【0054】

本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水溶媒に用いることができるイオン液体は、例えば、一般式 (G0) で表すことができる。

【0055】

【化7】



【0056】

一般式 (G0) 中において、 R^1 は、炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、 R^2 乃至 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、 R^5 は、4 原子以上の直鎖であり、かつ C、O、Si、N、S、P のうち一種または複数種を含み、 A^- は、1 倍のアミドアニオン、1 倍のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、またはパーフルオロアルキルリン酸アニオンのいずれか一を表す。

【0057】

また、 R^5 の直鎖に置換基が導入されていてもよい。導入される置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基などが挙げられる。

【0058】

なお、一般式 (G0) では、 R^5 が 4 原子以上の直鎖であり、かつ C、O、Si、N、S、P のうち一種または複数種を含むがこれに限られず、 R^2 や R^3 が上記構成の直鎖であってもよい。また、上記構成の直鎖は、複数あってもよい(たとえば、 R^1 と R^5 、 R^2 と R^5 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 と R^5 など)。

【0059】

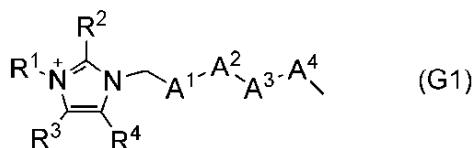
なお、一般式 (G0) で表されるカチオンの当該アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状のどちらであってもよい。例えば、エチル基、tert ブチル基である。また、一般式 (G0) で表されるカチオンにおいて、 R^5 は酸素 - 酸素結合(ペルオキシド)を持たないことが好ましい。酸素 - 酸素間の単結合は非常に壊れやすく、反応性が高いために、そのような結合を有するカチオンは爆発性を有する可能性がある。このため、酸素 - 酸素結合を含むカチオンを有するイオン液体は蓄電装置には適さない。

【0060】

また、本発明の一態様に係る蓄電装置に用いられる化合物は、一般式 (G1) で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有する。

【0061】

【化8】



【0062】

式中、 R^1 は、炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、 R^2 乃至 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。また、式中、 A^1 乃至 A^4 は、それぞれ独立に、メチレン基または酸素原子を表し、 A^1 乃至 A^4 の少なくと

20

50

30

40

50

も1つは酸素原子である。

【0063】

イミダゾリウムカチオンの窒素に導入された置換基（一般式（G1）中のA¹乃至A⁴を含む置換基）を有していると、イオン液体のカチオン種を立体的に嵩高くすることで電池内部の副反応（充電時における黒鉛へのカチオン挿入および非水溶媒の分解、それに伴うガスの発生等）を抑制することができる。しかし、A¹乃至A⁴の炭素数が増えるにつれて、イオン液体の粘度も増大する傾向を有するため、所望の充放電効率および所望の粘度に応じて直鎖の炭素数を適宜制御することが好ましい。また、A¹乃至A⁴を含む置換基は、酸素-酸素結合（ペルオキシド）を持たないことが好ましい。酸素-酸素間の単結合は非常に壊れやすく、反応性が高いために、そのような結合を有するカチオンは爆発性を有する可能性がある。このため、酸素-酸素結合を含むカチオンを有するイオン液体は蓄電装置には適さない。10

【0064】

また、上記イオン液体におけるアニオンは、イミダゾリウムカチオンとイオン液体を構成する一価のアニオンである。当該アニオンとして、先に記載したものを用いることができる。

【0065】

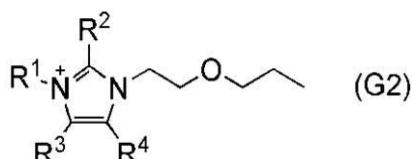
また、上記イオン液体におけるアニオンは、1価のアミドアニオンであるビス（フルオロスルホニル）アミドアニオンであることが好ましい。ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオンとカチオンとを組み合わせて用いたイオン液体は、高い導電性、比較的低い粘度を有する。該イオン液体を用い、負極に黒鉛をもちいた蓄電装置は充放電が可能である。20

【0066】

また、本発明の一態様に係る蓄電装置に用いられる化合物は、一般式（G2）で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有する。

【0067】

【化9】



30

【0068】

式中、R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。

【0069】

また、上記イオン液体におけるアニオンは、イミダゾリウムカチオンとイオン液体を構成する一価のアニオンである。当該アニオンとして、先に記載したものを用いることができる。

【0070】

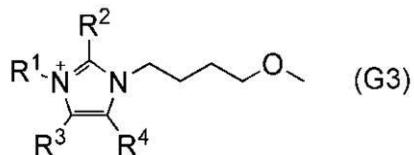
また、上記イオン液体におけるアニオンは、1価のアミドアニオンであるビス（フルオロスルホニル）アミドアニオンであることが好ましい。40

【0071】

また、本発明の一態様に係る蓄電装置に用いられる化合物は、一般式（G3）で表されるカチオンと、カチオンに対するアニオンと、を有する。

【0072】

【化10】



【0073】

式中、R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表す。

【0074】

10

また、上記イオン液体におけるアニオンは、イミダゾリウムカチオンとイオン液体を構成する一価のアニオンである。当該アニオンとして、先に記載したものを用いることができる。

【0075】

また、上記イオン液体におけるアニオンは、1価のアミドアニオンであるビス(フルオロスルホニル)アミドアニオンであることが好ましい。

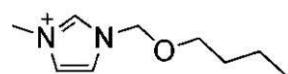
【0076】

上記一般式(G0)のカチオンの具体例としてたとえば構造式(101)乃至構造式(143)、構造式(201)乃至構造式(227)、構造式(301)乃至構造式(304)、構造式(401)乃至構造式(427)、構造式(501)乃至構造式(504)、構造式(601)乃至構造式(604)、構造式(701)乃至構造式(704)、構造式(801)乃至構造式(804)、構造式(901)乃至構造式(913)が挙げられる。

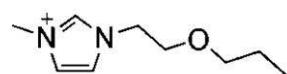
20

【0077】

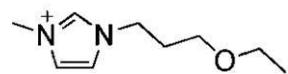
【化 11】



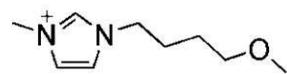
(101)



(102)

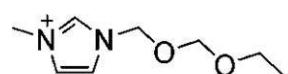


(103)

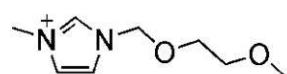


(104)

10

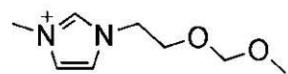


(105)

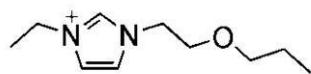


(106)

20

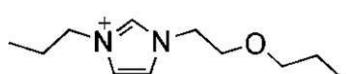


(107)

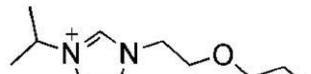


(108)

30



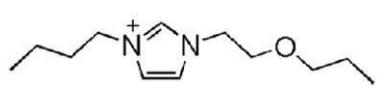
(109)



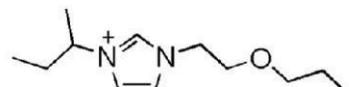
(110)

【 0 0 7 8 】

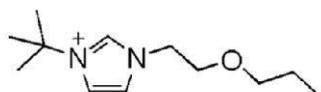
【化12】



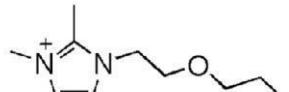
(111)



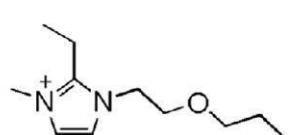
(112)



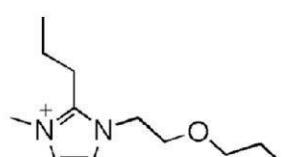
(113)



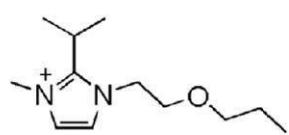
(114)



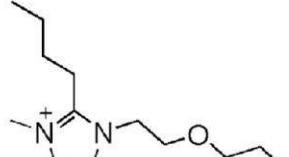
(115)



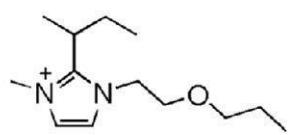
(116)



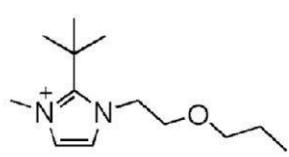
(117)



(118)



(119)



(120)

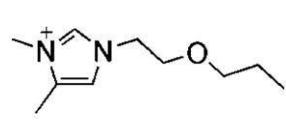
【0079】

10

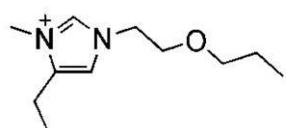
20

30

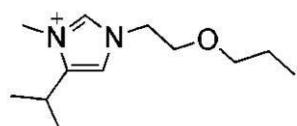
【化 1 3】



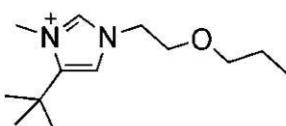
(121)



(122)

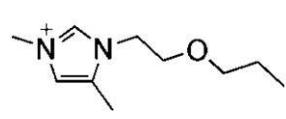


(123)

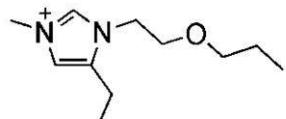


(124)

10

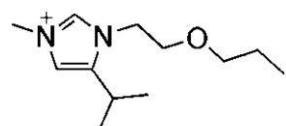


(125)

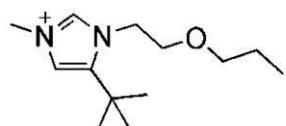


(126)

20

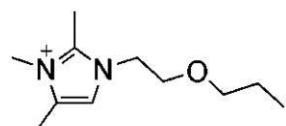


(127)

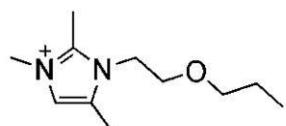


(128)

30



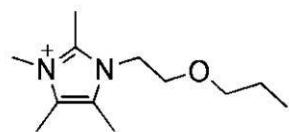
(129)



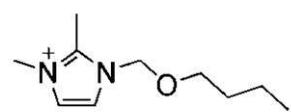
(130)

【 0 0 8 0 】

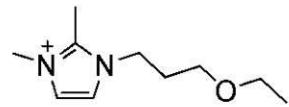
【化14】



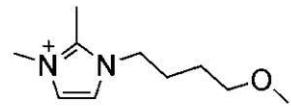
(131)



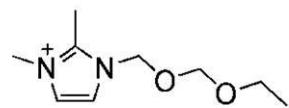
(132)



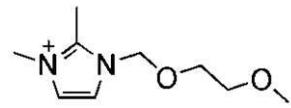
(133)



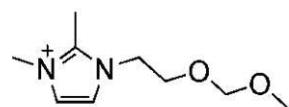
(134)



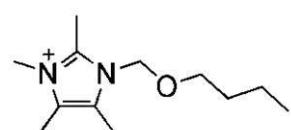
(135)



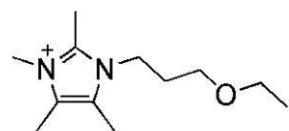
(136)



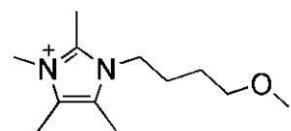
(137)



(138)



(139)



(140)

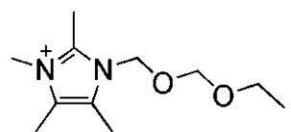
【0081】

10

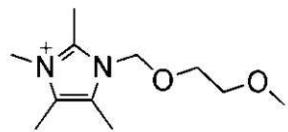
20

30

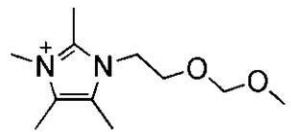
【化 15】



(141)



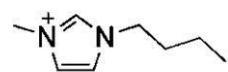
(142)



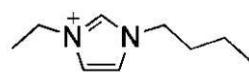
(143)

【0 0 8 2】

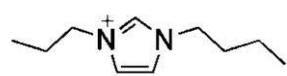
【化 1 6】



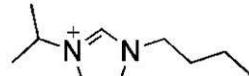
(201)



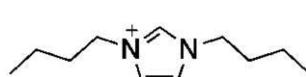
(202)



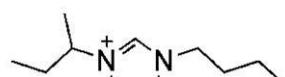
(203)



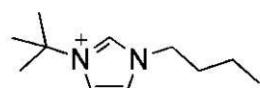
(204)



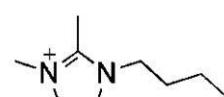
(205)



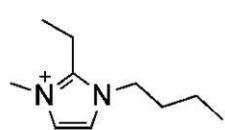
(206)



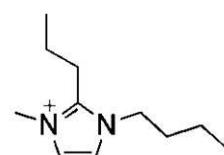
(207)



(208)



(209)



(210)

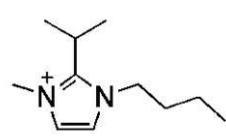
【 0 0 8 3 】

10

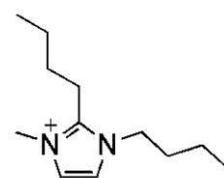
20

30

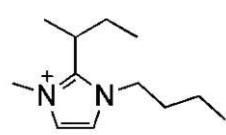
【化17】



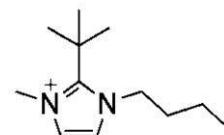
(211)



(212)

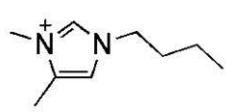


(213)

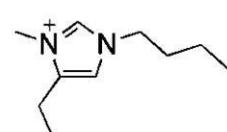


(214)

10

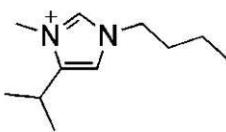


(215)

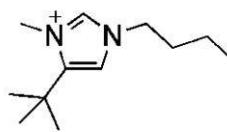


(216)

20

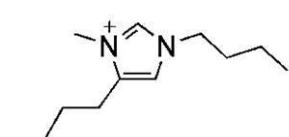


(217)

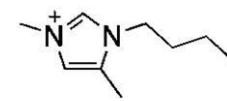


(218)

30



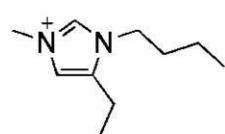
(219)



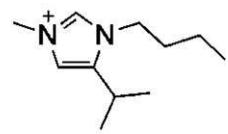
(220)

【0084】

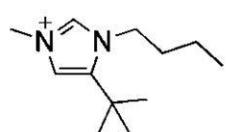
【化18】



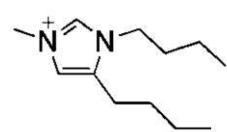
(221)



(222)

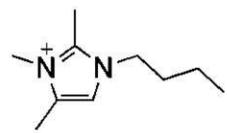


(223)

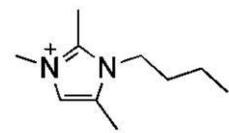


(224)

10

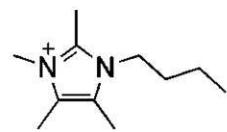


(225)



(226)

20

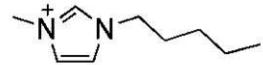


(227)

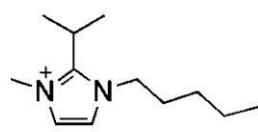
30

【0085】

【化19】

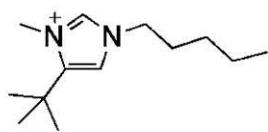


(301)

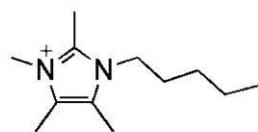


(302)

40



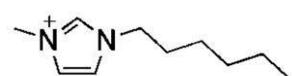
(303)



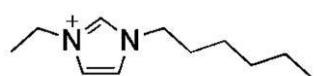
(304)

50

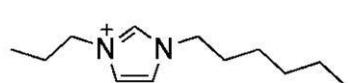
【 0 0 8 6 】
【 化 2 0 】



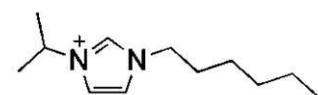
(401)



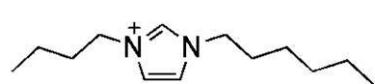
(402)



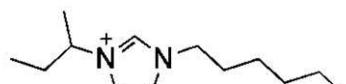
(403)



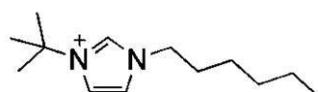
(404)



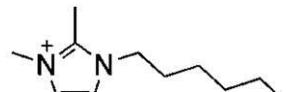
(405)



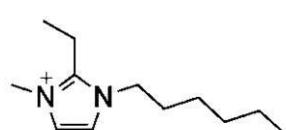
(406)



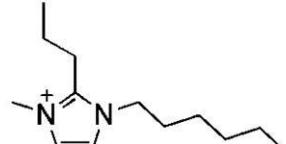
(407)



(408)



(409)



(410)

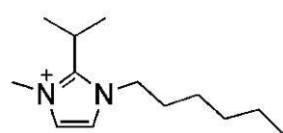
【 0 0 8 7 】

10

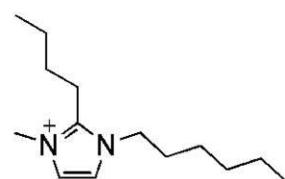
20

30

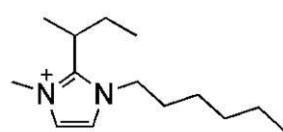
【化 21】



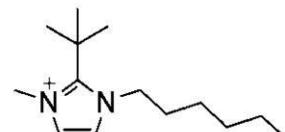
(411)



(412)

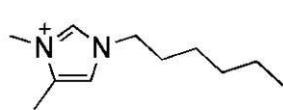


(413)

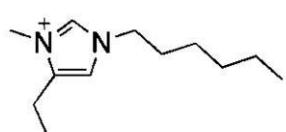


(414)

10

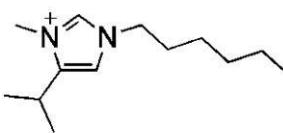


(415)

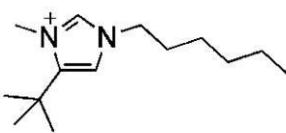


(416)

20

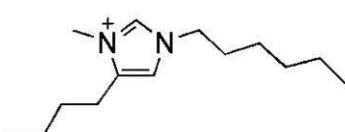


(417)

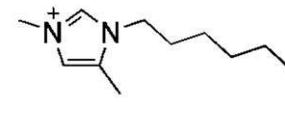


(418)

30



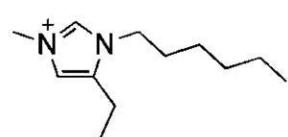
(419)



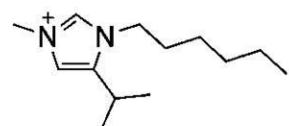
(420)

【 0 0 8 8 】

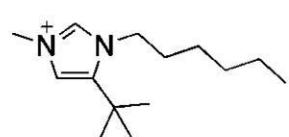
【化 2 2】



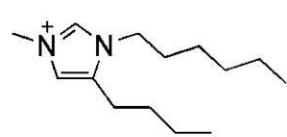
(421)



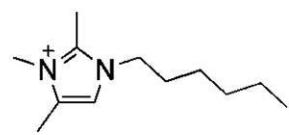
(422)



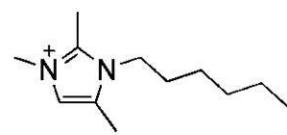
(423)



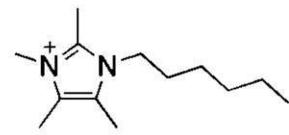
(424)



(425)



(426)



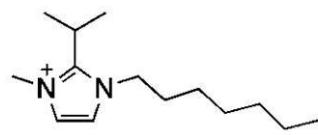
(427)

【0 0 8 9】

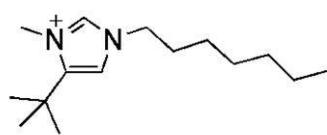
【化 2 3】



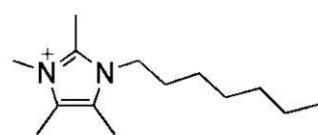
(501)



(502)



(503)



(504)

【0 0 9 0】

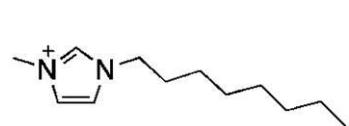
10

20

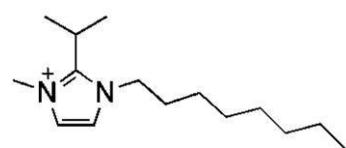
30

40

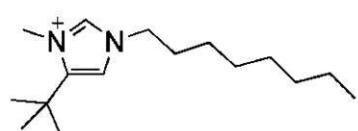
【化 2 4】



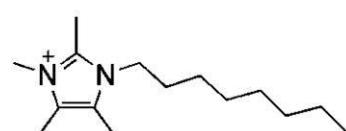
(601)



(602)



(603)



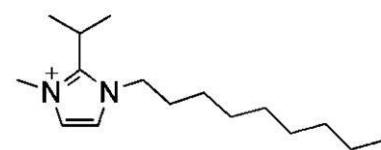
(604)

【0 0 9 1】

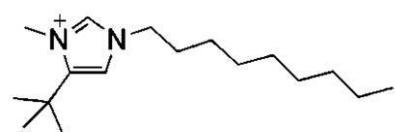
【化 2 5】



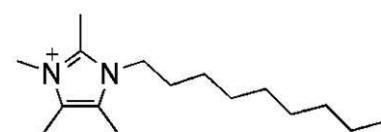
(701)



(702)



(703)



(704)

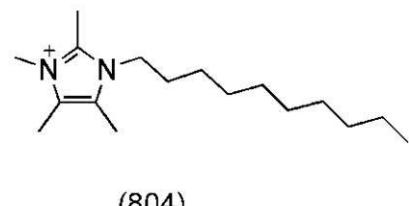
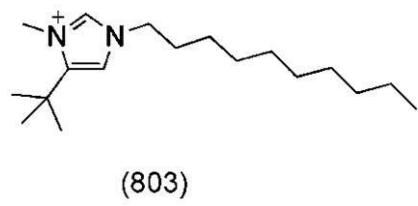
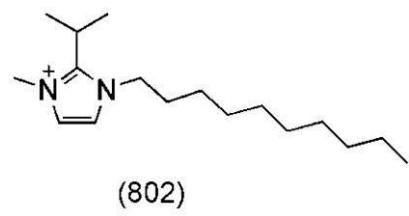
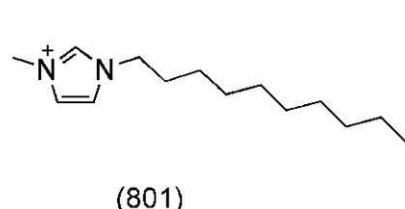
【0 0 9 2】

10

20

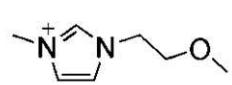
30

【化 2 6】

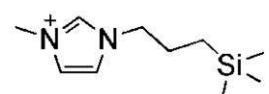


【 0 0 9 3 】

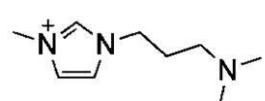
【化27】



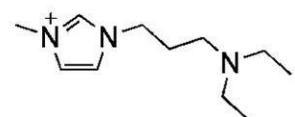
(901)



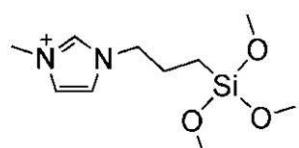
(902)



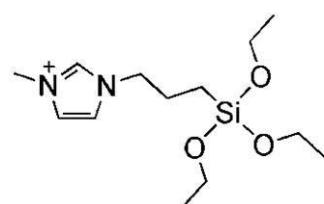
(903)



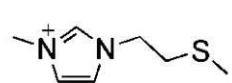
(904)



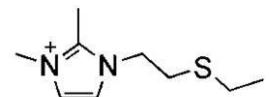
(905)



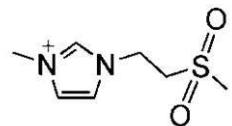
(906)



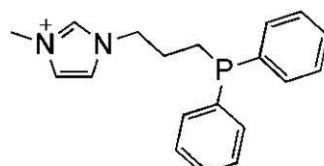
(907)



(908)



(909)



(910)

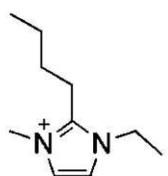
【0094】

10

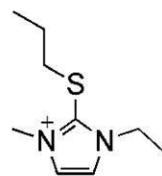
20

30

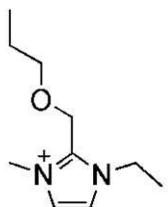
【化28】



(911)



(912)



(913)

【0095】

なお、本発明の一態様の蓄電装置において、イオン液体は、構造式(101)乃至構造式(143)、構造式(201)乃至構造式(227)、構造式(301)乃至構造式(304)、構造式(401)乃至構造式(427)、構造式(501)乃至構造式(504)、構造式(601)乃至構造式(604)、構造式(701)乃至構造式(704)、構造式(801)乃至構造式(804)、構造式(901)乃至構造式(913)に示されるいずれの立体異性体を含んでいてもよい。異性体とは、化合物は異なるが同一の分子式をもつものをいい、立体異性体とは、空間での配向のみが異なる（しかし原子相互の結合関係は同じ）特別な種類の異性体をいう。よって、本明細書等において、立体異性体とは、鏡像異性体（エナンチオマー）、幾何（シス／トランス）異性体、および二つ以上のキラル中心を有する互いに鏡像ではない化合物の異性体（ジアステレオマー）を包含する。

10

20

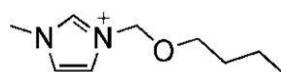
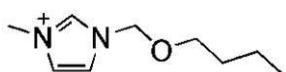
30

【0096】

また、上記に示した構造式は共役環式化合物である。共役とは、分子の構造において不飽和結合と単結合が交互に連なると、p軌道の相互作用による安定化や電子の非局在化（共役系全体に広がって存在）などが起こることをいう。例えば、以下の2つの構造式は、電子の非局在化している箇所が異なるが同一の化合物である。

【0097】

【化29】



40

【0098】

また、本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水溶媒に用いることができるイオン液体は、例えば、複数のイオン液体を用いる構成としてもよい。複数のイオン液体を用いる構成としては、例えば、上記一般式(G0)で表されるカチオンを含むイオン液体の一種類と、一般式(G0)で表されるカチオンを含むイオン液体の他の一種類と、を双方用いる構成などが挙げられる。イオン液体を複数用いることで、単数のイオン液体を用いた構成よりも、非水溶媒の凝固点が降下する場合がある。したがって、複数のイオン液体を有する非水溶媒を用いることで、低温環境下でも動作可能となる場合があり、幅広い温度範囲

50

で動作可能な蓄電装置を作製することができる。

【0099】

さらに、本発明の一態様の蓄電装置の非水溶媒に含まれるイオン液体の還元電位は、代表的な低電位負極材料であるリチウムの酸化還元電位 (Li / Li^+) より低いことが好ましい。

【0100】

また、一般式 (G0) 乃至一般式 (G3) で表されるカチオンの R^1 乃至 R^4 の少なくとも 1 つを炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基とする場合、その炭素数は小さい方が好ましい。該アルキル基の炭素数を小さくすることで、イオン液体の粘度を低くすることができ、結果的に、本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水溶媒の粘度を低くすることができる。

10

【0101】

また、イオン液体の酸化電位は、アニオン種によって変化する。そこで、酸化電位が高電位化したイオン液体を実現するために、本発明の一態様の蓄電装置の非水溶媒に含まれるイオン液体のアニオンを、 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ($n = 0$ 以上 3 以下)、 $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ または $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ ($m = 0$ 以上 4 以下) から選択した 1 値のアニオンとすることが好ましい。なお、酸化電位を高電位化することは、耐酸化性（酸化安定性ともいう）が向上することを意味する。なお、耐酸化性の向上は、置換基を有したカチオンと、上記したアニオンとの相互作用によるものである。

【0102】

20

このように本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水溶媒に、副反応の抑制および耐酸化性が向上したイオン液体を用いることで、充放電の動作による非水溶媒（詳細には当該非水溶媒を有する非水電解質）の分解を抑制できる。また、本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水溶媒（詳細には当該非水溶媒を有する非水電解質）の粘度を低くすることで、当該非水溶媒のイオン伝導性を向上させることができる。従って、本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水溶媒を用いることで、充放電レート特性が良好な蓄電装置を作製できる。

【0103】

また、本発明の一態様の蓄電装置に含まれる非水電解質に用いることができるアルカリ金属塩としては、例えば、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを有する塩であればよい。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、またはカリウムイオンがある。アルカリ土類金属イオンとしては、例えばカルシウムイオン、ストロンチウムイオン、またはバリウムイオンがある。なお、本実施の形態において、当該塩は、リチウムイオンを含んだリチウム塩とする。当該リチウム塩としては、例えば、塩化リチウム (LiCl)、フッ化リチウム (LiF)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、硼弗化リチウム (LiBF_4)、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (いわゆる LiFSA)、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (いわゆる LiTFSA) などが挙げられる。

30

【0104】

イオン液体のカチオン種を立体的に嵩高くすることで副反応が抑制された、伝導性が高く、かつ難燃性が高い非水溶媒とすることができます。

40

【0105】

したがって、上記非水溶媒を用いる非水電解質、および該非水電解質を用いる蓄電装置は、安全性が高く、かつ高性能である。

【0106】

ここで、本実施の形態に記載の一般式 (G0) で表されるカチオンを含むイオン液体の合成方法について説明を行う。

【0107】

一般式 (G0) で表されるカチオンを含むイオン液体の一例の合成方法

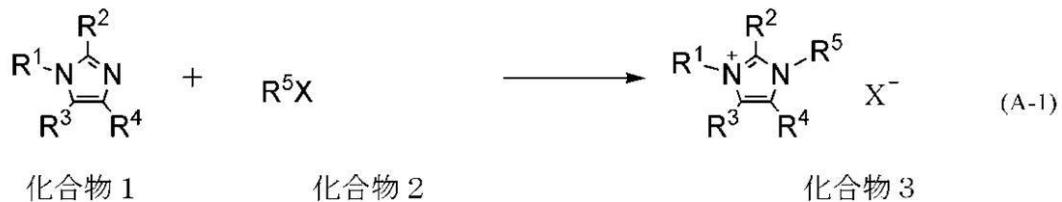
本実施の形態に記載のイオン液体の合成方法としては、種々の反応を適用することができます。

50

きる。例えば、以下に示す合成方法によって、一般式 (G 0) で表されるカチオンを含むイオン液体を合成することができる。ここでは一例として、合成スキームを参照して説明する。なお、本実施の形態に記載のイオン液体の合成方法は、以下の合成方法に限定されない。

【0108】

【化30】



【0109】

上記スキーム (A-1) に示すように、イミダゾールの誘導体 (化合物 1) と、ハロゲン化物 (化合物 2) により、イミダゾリウム塩 (化合物 3) を得ることができる。スキーム (A-1) において、R¹ は、炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、R² 乃至 R⁴ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、R⁵ は 4 原子以上の直鎖であり、かつ C、O、Si、N、S、P のうち一種または複数種を含み、X はハロゲンを表す。

【0110】

スキーム (A-1) は、溶媒下または無溶媒下で行う事ができる。スキーム (A-1) において、用いることができる溶媒としては、エタノールやメタノールのようなアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランや 1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものでは無い。

【0111】

【化31】



上記スキーム (A-2) に示すように、イミダゾリウム塩 (化合物 3) と、A を含む所望の金属塩 (化合物 4) を、イオン交換することで、目的物を得ることができる。スキーム (A-2) において、R¹ は、炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、R² 乃至 R⁴ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、R⁵ は 4 原子以上の直鎖であり、かつ C、O、Si、N、S、P のうち一種または複数種を含み、X はハロゲンを表す。

【0113】

スキーム (A-2) において、A は 1 倍のアミドアニオン、1 倍のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン (SO₃F⁻)、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン (BF₄⁻)、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、またはヘキサフルオロリン酸アニオン (PF₆⁻)、パーフルオロアルキルリン酸アニオンのいずれか一が挙げられる。ただし、用いることができるアニオンはこれらに限られるものでは無い。

【0114】

スキーム (A-2) において、M はアルカリ金属等を示す。アルカリ金属としては、例

10

20

30

40

50

えば、カリウム、ナトリウム、リチウムを示すが、これらに限られるものでは無い。

【0115】

スキーム (A-2) は、溶媒下または無溶媒下で行う事ができる。スキーム (A-2) において、用いることができる溶媒としては、水、エタノールやメタノールのようなアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランや1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものでは無い。

【0116】

次に、本実施の形態に記載の一般式 (G1) で表されるカチオンを含むイオン液体の合成方法について説明を行う。

10

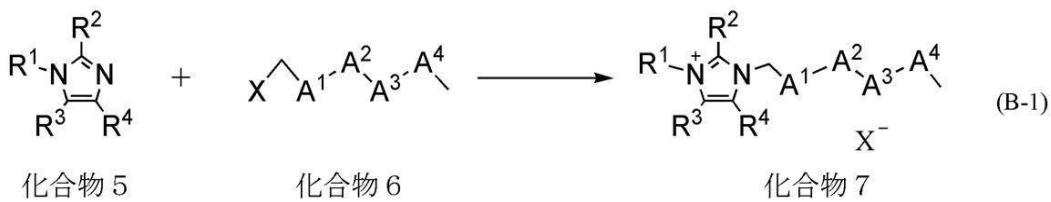
【0117】

一般式 (G1) で表されるカチオンを含むイオン液体の一例の合成方法

本実施の形態に記載のイオン液体の合成方法としては、種々の反応を適用することができる。例えば、以下に示す合成方法によって、一般式 (G1) で表されるカチオンを含むイオン液体を合成することができる。ここでは一例として、合成スキームを参照して説明する。なお、本実施の形態に記載のイオン液体の合成方法は、以下の合成方法に限定されない。

【0118】

【化32】



【0119】

上記スキーム (B-1) に示すように、イミダゾールの誘導体 (化合物5) と、アルコキシアルキルのハロゲン化物 (化合物6) により、イミダゾリウム塩 (化合物7) を得ることができる。スキーム (B-1) において、 A^1 乃至 A^4 はそれぞれ独立にメチレン基または酸素原子を表し、 A^1 乃至 A^4 の少なくとも1つは酸素原子である。 R^1 は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、 R^2 乃至 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、 X はハロゲンを表す。

30

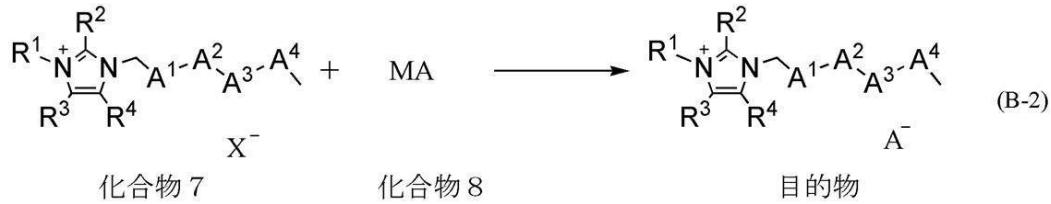
【0120】

スキーム (B-1) は、溶媒下または無溶媒下で行う事ができる。スキーム (B-1) において、用いることができる溶媒としては、エタノールやメタノールのようなアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランや1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものでは無い。

【0121】

【化33】

40



【0122】

上記スキーム (B-2) に示すように、イミダゾリウム塩 (化合物7) と、 A を含む所

50

望の金属塩（化合物8）を、イオン交換することで、目的物を得ることができる。スキーム（B-2）において、A¹乃至A⁴はそれぞれ独立にメチレン基または酸素原子を表し、A¹乃至A⁴の少なくとも1つは酸素原子である。R¹は、炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、R²乃至R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基を表し、Xはハロゲンを表す。

【0123】

スキーム（B-2）において、Aは1価のアミドアニオン、1価のメチドアニオン、フルオロスルホン酸アニオン（SO₃F⁻）、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン（BF₄⁻）、パーフルオロアルキルホウ酸アニオン、またはヘキサフルオロリン酸アニオン（PF₆⁻）、パーフルオロアルキルリン酸アニオンのいずれかが挙げられる。ただし、用いることができるアニオンはこれらに限られるものでは無い。

10

【0124】

スキーム（B-2）において、Mはアルカリ金属等を示す。アルカリ金属としては、例えば、カリウム、ナトリウム、リチウムを示すが、これらに限られるものでは無い。

【0125】

スキーム（B-2）は、溶媒下または無溶媒下で行うことができる。スキーム（B-2）において、用いることができる溶媒としては、水、エタノールやメタノールのようなアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランや1,4-ジオキサンのようなエーテル類などが挙げられる。ただし、用いることができる溶媒はこれらに限られるものでは無い。

20

【0126】

以上により、本発明の一態様である蓄電装置に用いる非水溶媒を作製することができる。本発明の一態様の非水溶媒は、難燃性を示す非水溶媒とすることができます。また、本発明の一態様の非水溶媒は、イオン伝導性が高い非水溶媒とすることができます。したがって、本発明の一態様の非水溶媒を用いた蓄電装置は、安全性が高く、充放電レート特性が良好な蓄電装置を提供することができる。

【0127】

また、本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせて実施することが可能である。

30

【0128】

（実施の形態2）

【コイン型蓄電池】

図1（A）は、コイン型（単層偏平型）の蓄電池の外観図であり、図1（B）は、その断面図である。

【0129】

コイン型の蓄電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされている。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。正極活物質層306は、正極活物質の他、正極活物質の密着性を高めるための接着剤（バインダ）、正極活物質層の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。導電助剤としては、比表面積が大きい材料が望ましく、アセチレンブラック（AB）等を用いることができる。また、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンといった炭素材料を用いることもできる。なお、グラフェンは薄片状であり、高い導電性を有するという優れた電気特性、および柔軟性並びに機械的強度という優れた物理特性を有する。そのため、グラフェンを、導電助剤として用いることにより、活物質同士の接触点や、接触面積を増大させることができる。なお、本明細書において、グラフェンは、単層のグラフェン、または2層以上100層以下の多層グラフェンを含む。単層グラフェンとは、結合を有する1原子層の炭素分子のシートのことをいう。

40

【0130】

50

また、負極 307 は、負極集電体 308 と、これに接するように設けられた負極活物質層 309 により形成される。負極活物質層 309 は、負極活物質の密着性を高めるための接着剤（バインダ）、負極活物質層の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。正極活物質層 306 と負極活物質層 309 との間には、セパレータ 310 と、電解質（図示せず）とを有する。

【0131】

負極活物質層 309 に用いる負極活物質としては、例えばガリウムを用いる。負極集電体 308 として例えば銅を用い、銅とガリウムを合金化させる。合金化によって、集電体と活物質（ガリウム）との間の密着性が向上し、膨張または収縮による劣化を防止、または二次電池の曲げなどの変形による劣化を防止することができる。

10

【0132】

また、正極集電体 305 や負極集電体 308 などの集電体としては、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属、およびこれらの合金など、導電性の高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。また、集電体は、箔状、板状（シート状）、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが 10 μm 以上 30 μm 以下のものを用いるとよい。

20

【0133】

正極活物質層 306 に用いる正極活物質としては、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有する酸化物や複合酸化物等がある。正極活物質として、例えば LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いる。

【0134】

または、複合材料（一般式 LiMPO_4 (M は、Fe (II)、Mn (II)、Co (II)、Ni (II) の一以上)）を用いることができる。一般式 LiMPO_4 の代表例としては、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{a}\text{Ni}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{a}\text{Co}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{a}\text{Mn}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{a}\text{Co}_{b}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{a}\text{Mn}_{b}\text{PO}_4$ (a + b は 1 以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$)、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ (c + d + e は 1 以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$)、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ (f + g + h + i は 1 以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$) 等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

30

【0135】

または、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M は、Fe (II)、Mn (II)、Co (II)、Ni (II) の一以上、 $0 < j < 2$) 等の複合材料を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_1\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_1\text{SiO}_4$ (k + 1 は 1 以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ (m + n + q は 1 以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ (r + s + t + u は 1 以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$) 等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

50

【0136】

また、正極活物質として、 $A_xM_2(XO_4)_3$ ($A = Li, Na, Mg, M = Fe, Mn, Ti, V, Nb, Al, X = S, P, Mo, W, As, Si$) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $Fe_2(MnO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等がある。また、正極活物質として、 Li_2MPO_4F 、 $Li_2MP_2O_7$ 、 Li_5MO_4 ($M = Fe, Mn$) の一般式で表される化合物、 $NaFeF_3$ 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイト (硫化物、セレン化物、テルル化物)、 $LiMVO_4$ 等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物系 (V_2O_5 、 V_6O_13 、 LiV_3O_8 等)、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。 10

【0137】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質として、リチウムの代わりに、アルカリ金属 (例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属 (例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等) を用いてもよい。

【0138】

セパレータ310は、セルロース (紙)、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

【0139】

電解液は、電解質として、キャリアイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 等のリチウム塩がある。これらの電解質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いてよい。 20

【0140】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの場合、電解質として、上記リチウム塩において、リチウムの代わりに、アルカリ金属 (例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属 (例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等) を用いてもよい。

【0141】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンの移送が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート (DEC)、一ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、蓄電池の薄型化および軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー等がある。また、電解液の溶媒として、難燃性および難揮発性であるイオン液体 (常温溶融塩) を一つまたは複数用いることで、蓄電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電池の破裂や発火などを防ぐことができる。なお、イオン液体は、塩のみでは流動状態であり、イオン移動度 (伝導度) が高い。また、イオン液体は、カチオンとアニオンとを含む。イオン液体としては、実施の形態1で示したものを用いることができる。 40

【0142】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO (ポリエチレンオキシド) 系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータやスペーサーの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

【0143】

正極缶301、負極缶302には、電解液に対して耐腐食性のある、アルミニウム、チタン等の金属、またはこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、アルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶301は正極304と、負極缶302は負極307とそれぞれ電気的に接続する。なお、金属からなる正極缶301や、金属からなる負極缶302を使用する代わりに、樹脂材料を含む外装体を用いれば、可撓性を有するコイン型の蓄電池300も実現できる。ただし、樹脂材料を含む外装体を用いる場合、外部に接続を行う部分は導電材料とする。

【0144】

これら負極307、正極304およびセパレータ310を電解質に含浸させ、図1(B)に示すように、正極缶301を下にして正極304、セパレータ310、負極307、負極缶302をこの順で積層し、正極缶301と負極缶302とをガスケット303を介して圧着してコイン型の蓄電池300を製造する。

【0145】

ここで図1(C)を用いてバッテリーの充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いたバッテリーを一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いたバッテリーでは、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「-極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）やカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

【0146】

図1(C)に示す2つの端子には充電器が接続され、蓄電池400が充電される。蓄電池400の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。図1(C)では、蓄電池400の外部の端子から、正極402の方へ流れ、蓄電池400の中において、正極402から負極404の方へ流れ、負極から蓄電池400の外部の端子の方へ流れる電流の向きを正の向きとしている。つまり、充電電流の流れる向きを電流の向きとしている。また、正極402と負極404との間には、セパレータ408と、電解質406とを有する。

【0147】

[円筒型蓄電池]

次に、円筒型の蓄電池の一例について、図2を参照して説明する。円筒型の蓄電池600は図2(A)に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）601を有し、側面および底面に電池缶（外装缶）602を有している。これら正極キャップ（電池蓋）601と電池缶（外装缶）602とは、ガスケット（絶縁パッキン）610によって絶縁されている。

【0148】

図2(B)は、円筒型の蓄電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶602の内側には、帯状の正極604と負極606とがセパレータ605を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶602は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶602には、電解液に対して耐腐食性のある、アルミニウム、チタン等の金属、またはこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、アルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶602

10

20

30

40

50

の内側において、正極、負極およびセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板 608、609により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶 602の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン型の蓄電池と同様のものを用いることができる。なお、金属からなる電池缶 602を使用する代わりに樹脂材料を含む外装体を用いれば、可撓性を有する円筒型の蓄電池も実現できる。ただし、樹脂材料を含む外装体を用いる場合、外部に接続を行う部分は導電材料とする。

【0149】

正極 604 および負極 606 は、上述したコイン型の蓄電池の正極および負極と同様に製造すればよいが、円筒型の蓄電池に用いる正極および負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成する点において異なる。正極 604 には正極端子（正極集電リード）603 が接続され、負極 606 には負極端子（負極集電リード）607 が接続される。正極端子 603 および負極端子 607 は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子 603 は安全弁機構 612 に、負極端子 607 は電池缶 602 の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構 612 は、PTC 素子（Positive Temperature Coefficient）611 を介して正極キャップ 601 と電気的に接続されている。安全弁機構 612 は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ 601 と正極 604 との電気的な接続を切断するものである。また、PTC 素子 611 は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC 素子には、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系半導体セラミックス等を用いることができる。

10

20

【0150】

[薄型蓄電池]

次に、薄型の蓄電池の一例について、図 3 (A) を参照して説明する。薄型の蓄電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて蓄電池も曲げることもできる。

【0151】

図 3 (A) に示す薄型の蓄電池 500 は、正極集電体 501 および正極活物質層 502 を有する正極 503 と、負極集電体 504 および負極活物質層 505 を有する負極 506 と、セパレータ 507 と、電解液 508 と、外装体 509 と、を有する。外装体 509 内に設けられた正極 503 と負極 506 との間にセパレータ 507 が設置されている。また、外装体 509 内は、電解液 508 で満たされている。

30

【0152】

図 3 (A) に示す薄型の蓄電池 500 において、正極集電体 501 および負極集電体 504 は、外部との電気的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体 501 および負極集電体 504 の一部は、外装体 509 から外側に露出するように配置してもよい。また、正極集電体 501 および負極集電体 504 を、外装体 509 から外側に露出させず、リード電極を用いてそのリード電極と正極集電体 501、或いは負極集電体 504 と超音波接合させてリード電極の一部を外側に露出するようにしてもよい。

【0153】

薄型の蓄電池 500 において、外装体 509 には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエスチル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のフィルムを用いることができる。例えば、樹脂膜と金属薄膜の積層を含むフィルムを用いればよい。少なくとも樹脂膜と金属薄膜の積層を含むフィルムは、高い水分バリア性を有し、軽量であり、放熱性にも優れているため、携帯する電子機器の蓄電池に適している。

40

【0154】

また、薄型の蓄電池 500 の断面構造の一例を図 3 (B) に示す。図 3 (A) では簡略のため、2 つの集電体、即ち一対の電極層で構成する例を示しているが、実際は、3 つ以

50

上の電極層で構成する。

【0155】

図3(B)では、一例として、電極層数を16としている。なお、電極層数を16としても蓄電池500は、可撓性を有する。図3(B)では負極集電体504が8層と、正極集電体501が8層の合計16層の構造を示している。なお、図3(B)は負極の取り出し部の断面を示しており、8層の負極集電体504を超音波接合させている。例えば、超音波溶接機を用いて複数の電極層に対して超音波接合を行い、電気的に接続させる。また、超音波接合などの溶接に限定されず、ボルト止めにより集電体同士の電気的接続を行つてもよい。勿論、電極層数は16に限定されず、多くてもよいし、少なくてもよい。電極層数が多い場合には、より多くの容量を有する蓄電池とすることができます。また、電極層数が少ない場合には、薄型化でき、可撓性に優れた蓄電池とすることができます。10

【0156】

また、セパレータ507を袋状に加工し、正極503または負極506のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。例えば、図4(A)に示すように、正極503を挟むようにセパレータ507を2つ折りにし、正極503と重なる領域よりも外側で封止部510により封止することで、正極503をセパレータ507内に確実に拘持することができる。そして、図4(B)に示すように、セパレータ507に包まれた正極503と負極506とを交互に積層し、これらを外装体509内に配置することで薄型の蓄電池500を形成するとよい。20

【0157】

なお、本実施の形態では、蓄電池として、コイン型、薄型および円筒型の蓄電池を示したが、その他の封止型蓄電池、角型蓄電池等の様々な形状の蓄電池を用いることができる。また、正極、負極、およびセパレータが複数積層された構造、正極、負極、およびセパレータが捲回された構造であってもよい。

【0158】

薄型の蓄電池は図3に限定されず、他の例を図5に示す。図5(A)に示す捲回体993は、負極994と、正極995と、セパレータ996と、を有する。

【0159】

捲回体993は、セパレータ996を挟んで負極994と、正極995とが重なり合つて積層され、該積層シートを捲回したものである。この捲回体993を角型の封止容器などで覆うことにより角型の二次電池が作製される。30

【0160】

なお、負極994、正極995およびセパレータ996からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。負極994はリード電極997およびリード電極998の一方を介して負極集電体(図示せず)に接続され、正極995はリード電極997およびリード電極998の他方を介して正極集電体(図示せず)に接続される。

【0161】

図5(B)および図5(C)に示す蓄電装置980は、フィルム981と、凹部を有するフィルム982とを熱圧着などにより貼り合わせて形成される空間に上述した捲回体993を収納したものである。捲回体993は、リード電極997およびリード電極998を有し、フィルム981と、凹部を有するフィルム982との内部で電解液に含浸される。40

【0162】

フィルム981と、凹部を有するフィルム982は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。フィルム981および凹部を有するフィルム982の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときにフィルム981と、凹部を有するフィルム982を変形させることができ、可撓性を有する蓄電池を作製することができる。外部から力が加わったときにフィルム981および凹部を有するフィルム982を変形させる場合においても集電体の一部を合金化させることによって集電体と接する50

活物質層との高い密着性が実現できる。

【0163】

フィルムの凹部は、プレス加工、例えばエンボス加工により形成される。エンボス加工によりフィルム表面（または裏面）に形成された凹部は、フィルムを封止構造の壁の一部とする空間の容積が可変な閉塞空間を形成する。この閉塞空間は、フィルムの凹部が蛇腹構造、ベローズ構造となって形成されるとも言える。また、プレス加工の一種であるエンボス加工に限らず、フィルムの一部に浮き彫り（レリーフ）が形成できる手法であればよい。

【0164】

また、図5（B）および図5（C）では2枚のフィルムを用いる例を示しているが、1枚のフィルムを折り曲げることによって空間を形成し、その空間に上述した捲回体993を収納してもよい。

【0165】

また、薄型の蓄電池のみが可撓性を有する蓄電装置ではなく、外装体や、封止容器を樹脂材料などにすることによって可撓性を有する蓄電装置を作製することができる。ただし、外装体や、封止容器を樹脂材料にする場合、外部に接続を行う部分は導電材料とする。

【0166】

例えば、可撓性を有する角型蓄電池の例を図6に示す。図6（A）の捲回体993は、図5（A）に示したものと同一であるため、詳細な説明は省略することとする。

【0167】

図6（B）および図6（C）に示す蓄電装置990は、外装体991の内部に上述した捲回体993を収納したものである。捲回体993は、リード電極997およびリード電極998を有し、外装体991、外装体992の内部で電解液に含浸される。外装体991、外装体992は、例えばアルミニウムなどの金属材料や樹脂材料を用いることができる。外装体991、外装体992の材料として樹脂材料を用いれば、外部から力が加わったときに外装体991、外装体992を変形させることができ、可撓性を有する角型蓄電池を作製することができる。外部から力が加わったときに外装体991、外装体992を変形させる場合においても集電体の一部を合金化させることによって集電体と接する活物質層との高い密着性が実現できる。

【0168】

また、蓄電装置（蓄電体）の構造例について、図7、図8、図9を用いて説明する。

【0169】

図7（A）および図7（B）は、蓄電装置の外観図を示す図である。蓄電装置は、回路基板900と、蓄電体913と、を有する。蓄電体913には、ラベル910が貼られている。さらに、図7（B）に示すように、蓄電装置は、端子951と、端子952と、を有し、ラベル910の裏にアンテナ914と、アンテナ915と、を有する。

【0170】

回路基板900は、端子911と、回路912と、を有する。端子911は、端子951、端子952、アンテナ914、アンテナ915、および回路912に接続される。なお、端子911を複数設けて、複数の端子911のそれぞれを、制御信号入力端子、電源端子などとしてもよい。

【0171】

回路912は、回路基板900の裏面に設けられていてもよい。なお、アンテナ914およびアンテナ915は、コイル状に限定されず、例えば線状、板状であってもよい。また、平面アンテナ、開口面アンテナ、進行波アンテナ、EHアンテナ、磁界アンテナ、誘電体アンテナ等のアンテナを用いてもよい。または、アンテナ914若しくはアンテナ915は、平板状の導体でもよい。この平板状の導体は、電界結合用の導体の一つとして機能することができる。つまり、コンデンサの有する2つの導体のうちの一つの導体として、アンテナ914若しくはアンテナ915を機能させてもよい。これにより、電磁界、磁界だけでなく、電界で電力のやり取りを行うこともできる。

10

20

30

40

50

【0172】

アンテナ914の線幅は、アンテナ915の線幅よりも大きいことが好ましい。これにより、アンテナ914により受電する電力量を大きくできる。

【0173】

蓄電装置は、アンテナ914およびアンテナ915と、蓄電体913との間に層916を有する。層916は、例えば蓄電体913による電磁界を遮蔽する機能を有する。層916としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0174】

なお、蓄電装置の構造は、図7に限定されない。

【0175】

例えば、図8(A-1)および図8(A-2)に示すように、図7(A)および図7(B)に示す蓄電体913のうち、対向する一対の面のそれぞれにアンテナを設けてよい。図8(A-1)は、上記一対の面の一方側方向から見た外観図であり、図8(A-2)は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0176】

図8(A-1)に示すように、蓄電体913の一対の面の一方に層916を挟んでアンテナ914が設けられ、図8(A-2)に示すように、蓄電体913の一対の面の他方に層917を挟んでアンテナ915が設けられる。層917は、例えば蓄電体913による電磁界を遮蔽する機能を有する。層917としては、例えば磁性体を用いることができる。

【0177】

上記構造にすることにより、アンテナ914およびアンテナ915の両方のサイズを大きくすることができる。

【0178】

または、図8(B-1)および図8(B-2)に示すように、図7(A)および図7(B)に示す蓄電体913のうち、対向する一対の面のそれぞれに別のアンテナを設けてよい。図8(B-1)は、上記一対の面の一方側方向から見た外観図であり、図8(B-2)は、上記一対の面の他方側方向から見た外観図である。なお、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0179】

図8(B-1)に示すように、蓄電体913の一対の面の一方に層916を挟んでアンテナ914およびアンテナ915が設けられ、図8(A-2)に示すように、蓄電体913の一対の面の他方に層917を挟んでアンテナ918が設けられる。アンテナ918は、例えば、外部機器とのデータ通信を行うことができる機能を有する。アンテナ918には、例えばアンテナ914およびアンテナ915に適用可能な形状のアンテナを適用することができる。アンテナ918を介した蓄電装置と他の機器との通信方式としては、NFCなど、蓄電装置と他の機器の間で用いることができる応答方式などを適用することができる。

【0180】

または、図9(A)に示すように、図7(A)および図7(B)に示す蓄電体913に表示装置920を設けてよい。表示装置920は、端子919を介して端子911に電気的に接続される。なお、表示装置920が設けられる部分にラベル910を設けなくてもよい。なお、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0181】

表示装置920には、例えば充電中であるか否かを示す画像、蓄電量を示す画像などを表示してもよい。表示装置920としては、例えば電子ペーパー、液晶表示装置、エレク

10

20

30

40

50

トロルミネセンス(ELともいう)表示装置などを用いることができる。例えば、電子ペーパーを用いることにより表示装置920の消費電力を低減することができる。

【0182】

または、図9(B)に示すように、図7(A)および図7(B)に示す蓄電体913にセンサ921を設けてもよい。センサ921は、端子922を介して端子911に電気的に接続される。なお、センサ921は、ラベル910の裏側に設けられてもよい。なお、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置と同じ部分については、図7(A)および図7(B)に示す蓄電装置の説明を適宜援用できる。

【0183】

センサ921としては、例えば、力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、においまたは赤外線を測定する機能を含むものを用いることができる。センサ921を設けることにより、例えば、蓄電装置が置かれている環境を示すデータ(温度など)を検出し、回路912内のメモリに記憶しておくこともできる。

【0184】

また、図3、図5、および図6に示した可撓性を有する蓄電池を電子機器に実装する例を図10に示す。フレキシブルな形状を備える蓄電装置を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置(テレビ、またはテレビジョン受信機ともいう)、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機(携帯電話、携帯電話装置ともいう)、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

【0185】

また、フレキシブルな形状を備える蓄電装置を、家屋やビルの内壁または外壁や、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。

【0186】

図10(A)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカー7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、蓄電装置7407を有している。

【0187】

図10(B)は、携帯電話機7400を湾曲させた状態を示している。携帯電話機7400を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている蓄電装置7407も湾曲される。また、その時、曲げられた蓄電装置7407の状態を図10(C)に示す。蓄電装置7407は薄型の蓄電池である。蓄電装置7407は曲げられた状態で固定されている。なお、蓄電装置7407は集電体7409と電気的に接続されたリード電極7408を有している。例えば、集電体7409は銅を主成分として含む金属箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体7409と接する活物質層との密着性を向上し、蓄電装置7407が曲げられた状態での信頼性が高い構成となっている。

【0188】

図10(D)は、バンブル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置7100は、筐体7101、表示部7102、操作ボタン7103、および蓄電装置7104を備える。また、図10(E)に曲げられた蓄電装置7104の状態を示す。蓄電装置7104は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体が変形して蓄電装置7104の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものと曲率半径と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径Rが40mm以上150mm以下の範囲内で筐体または蓄電装置7104の主表面の一部または全部が変化する。蓄電装置7104の主表面における曲率半径Rが40mm以上150mm以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。なお、蓄電装置7104は集電体7106と電気的に接続されたリード電極7105を有している。例えば、集電体7106は銅を主成分として含む金属箔であり、一部ガリウムと合金化させて、集電体7

10

20

30

40

50

106と接する活物質層との密着性を向上し、蓄電装置7104が曲率を変化させて曲げられる回数が多くとも高い信頼性を維持できる構成となっている。

【0189】

図10(F)は、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末7200は、筐体7201、表示部7202、バンド7203、バックル7204、操作ボタン7205、入出力端子7206などを備える。

【0190】

携帯情報端末7200は、移動電話、電子メール、文章閲覧および作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

10

【0191】

表示部7202はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部7202はタッチセンサを備え、指やスタイルスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部7202に表示されたアイコン7207に触れることで、アプリケーションを起動することができる。

【0192】

操作ボタン7205は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行および解除、省電力モードの実行および解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末7200に組み込まれたオペレーションシステムにより、操作ボタン7205の機能を自由に設定することもできる。

20

【0193】

また、携帯情報端末7200は、通信規格された近距離無線通信を実行することができる。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

【0194】

また、携帯情報端末7200は入出力端子7206を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また、入出力端子7206を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子7206を介さずに無線給電により行ってもよい。

【0195】

30

携帯情報端末7200の表示部7202には、本発明の一態様の電極部材を備える蓄電装置を有している。例えば、図10(E)に示した蓄電装置7104を、筐体7201の内部に湾曲した状態で、またはバンド7203の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

【0196】

また、蓄電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車(HEV)、電気自動車(EV)、またはプラグインハイブリッド車(PHEV)等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

【0197】

図11において、本発明の一態様を用いた車両を例示する。図11(A)に示す自動車8100は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車8100は蓄電装置を有する。蓄電装置は電気モーターを駆動するだけでなく、ヘッドライト8101やルームライト(図示せず)などの発光装置に電力を供給することができる。

40

【0198】

また、蓄電装置は、自動車8100が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、蓄電装置は、自動車8100が有するナビゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。

50

【0199】

図11(B)に示す自動車8200は、自動車8200が有する蓄電装置にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図11(B)に、地上設置型の充電装置8021から自動車8200に搭載された蓄電装置に、ケーブル8022を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等はCHAdeMO(登録商標)やコンボ等の所定の方式で適宜行えよい。充電装置8021は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車8200に搭載された蓄電装置を充電することができる。充電は、ACDCコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

10

【0200】

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路や外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、2台の車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時や走行時に蓄電装置の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式や磁界共鳴方式を用いることができる。

【0201】

本発明の一態様によれば、蓄電装置のサイクル特性が良好となり、信頼性を向上させることができる。また、本発明の一態様によれば、蓄電装置の特性を向上することができ、よって、蓄電装置自体を小型軽量化することができる。蓄電装置自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載した蓄電装置を車両以外の電力供給源として用いることもできる。この場合、電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。

20

【0202】

本実施の形態は、少なくともその一部を本明細書中に記載する他の実施の形態と適宜組み合わせて実施することができる。

【実施例1】

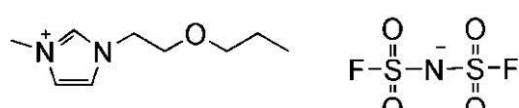
【0203】

本実施例では、本発明の一態様である蓄電装置に用いる非水電解質に含まれる非水溶媒に用いることができる、下記の構造式で表される1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:POEMI-FSA)の合成例について説明する。

30

【0204】

【化34】



【0205】

40

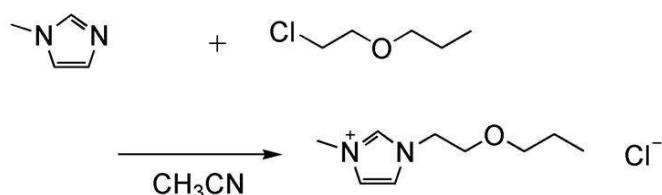
<1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムクロリドの合成>

100mL三口フラスコに1-メチルイミダゾール8.27g(101mmol)、2-クロロエチルプロピルエーテル13.4g(109mmol)、アセトニトリル5mLを加えた。この溶液を窒素気流下、80°Cで6時間、100°Cで8時間攪拌した。反応後、得られた溶液に酢酸エチルを加えて攪拌し、有機層を除去することで洗浄した。得られた水層にアセトニトリル100mL、活性炭5.27gを加え、20時間攪拌した。攪拌後、この水層をセライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号:537-02305)に通して吸引濾過し、濾液を濃縮した。得られた溶液に水を加え、水層を酢酸エチルで洗浄した。この水層を濃縮及び乾燥することで、目的物の黄色液体を収量17.0g、収率82%で得た。

50

【 0 2 0 6 】

【化 3 5】



【 0 2 0 7 】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムクロリドであることを確認した。

[0 2 0 8]

得られた化合物の ^1H NMR データを以下に示す。

¹ H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 3 H)
)、1.51 - 1.63 (m, 2 H)、3.42 (t, J = 6.9 Hz, 2 H)、3.79 - 3.82 (m, 2 H)、4.08 (s, 3 H)、4.59 - 4.62 (m, 2 H)、7.21 - 7.22 (m, 1 H)、7.43 - 7.44 (m, 1 H)、10.70 (s, 1 H)。

[0 2 0 9]

また、 ^1H NMRチャートを図12に示す。

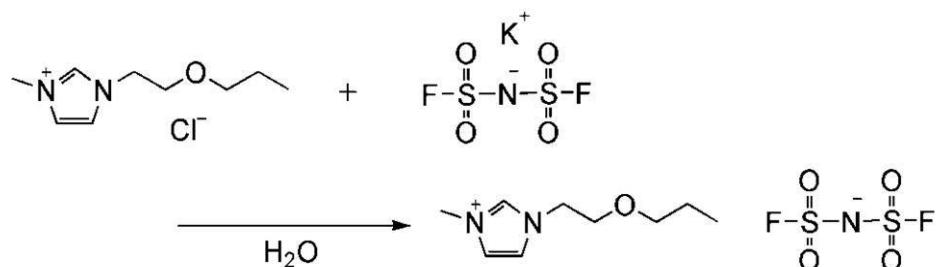
[0 2 1 0]

< p o E M I - F S A の合成 >

100 mL ナスフラスコに 1 - メチル - 3 - (2 - プロポキシエチル) イミダゾリウムクロリド 17.0 g (83.1 mmol) 、カリウムビス (フルオロスルホニル) アミド 20.1 g (91.7 mmol) 、水 20 mL を加えた。この溶液を室温で 20 時間攪拌した。反応後、得られた溶液に水を加え、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出溶液と有機層を合わせて水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。この溶液を自然濾過により硫酸マグネシウムを取り除き、濾液を濃縮及び乾燥することで、目的物の黄色液体を収量 26.2 g 、収率 90 % で得た。

[0 2 1 1]

【化 3 6】



〔 0 2 1 2 〕

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、p-
o-E M I - F S A であることを確認した。

[0 2 1 3]

得られた化合物の ^1H -NMR データを以下に示す。

¹ H NMR (1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン - d 2 , 300 MHz) : δ = 0.90 (t , J = 7.5 Hz , 3 H) , 1.53 - 1.65 (m , 2 H) , 3.44 (t , J = 6.9 Hz , 2 H) , 3.74 - 3.77 (m , 2 H) , 3.96 (s , 3 H) , 4.33 - 4.36 (m , 2 H) , 7.22 - 7.23 (m , 1 H) , 7.40 - 7.41 (m , 1 H) , 8.58 (s , 1 H) .

【0214】

また、¹H NMRチャートを図13に示す。

【0215】

以上により、p o E M I - F S Aを合成できることが確認された。

【実施例2】

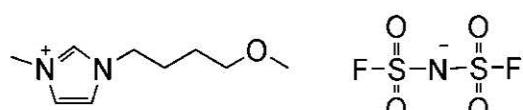
【0216】

本実施例では、本発明の一態様である蓄電装置に用いる非水電解質に含まれる非水溶媒に用いることができる、下記の構造式で表される1-(4-メトキシブチル)-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:m o B M I - F S A)の合成例について説明する。

10

【0217】

【化37】



【0218】

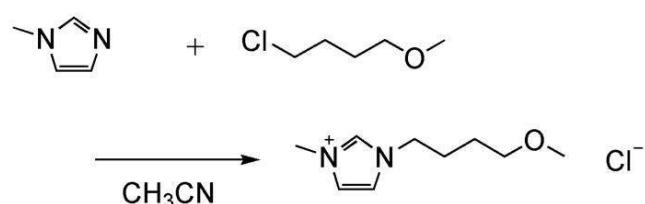
<1-(4-メトキシブチル)-3-メチルイミダゾリウムクロリドの合成>

100mL三口フラスコに1-メチルイミダゾール8.28g(101mmol)を加え、窒素気流下で0℃に冷却し、1-クロロ-4-メトキシブタン12.6g(103mmol)を加えた。この溶液を80℃で7時間攪拌した。反応後、得られた溶液に酢酸エチルを加えて攪拌し、有機層を除去することで洗浄した。得られた水層にアセトニトリル100mL、活性炭6.74gを加え、20時間攪拌した。攪拌後、この水層をセライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号:537-02305)に通して吸引濾過し、濾液を濃縮した。得られた溶液に水を加え、水層を酢酸エチルで洗浄した。この水層を濃縮及び乾燥することで、目的物の淡黄色液体を収量12.5g、収率60%で得た。

20

【0219】

【化38】



【0220】

核磁気共鳴法(NMR)によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、1-(4-メトキシブチル)-3-メチルイミダゾリウムクロリドであることを確認した。

【0221】

得られた化合物の¹H NMRデータを以下に示す。

40

¹H NMR(DMSO-d6, 300MHz): δ = 1.43 - 1.52(m, 2H)、1.78 - 1.88(m, 2H)、3.22(s, 3H)、3.31 - 3.35(m, 2H)、3.85(s, 3H)、4.17(t, J = 7.2Hz, 2H)、7.70 - 7.71(m, 1H)、7.77 - 7.78(m, 1H)、9.13(s, 1H)。

【0222】

また、¹H NMRチャートを図14に示す。

【0223】

<m o B M I - F S Aの合成>

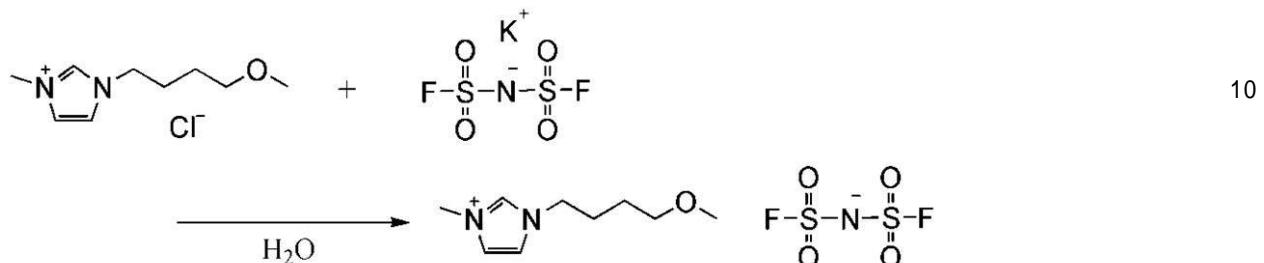
200mLナスフラスコに、1-(4-メトキシブチル)-3-メチルイミダゾリウムクロリド12.5g(61.2mmol)、カリウムビス(フルオロスルホニル)アミド

50

13.9 g (63.2 mmol)、水30mLを加えた。この溶液を室温で91時間攪拌した。反応後、得られた溶液に水を加え、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出溶液と有機層を合わせて水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を自然ろ過により硫酸マグネシウムを取り除き、濾液を濃縮及び乾燥することで、目的物の透明液体を収量17.9 g、収率83%で得た。

【0224】

【化39】



【0225】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、mOBMI-FSAであることを確認した。

【0226】

得られた化合物の¹H NMRデータを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 1.56 - 1.65 (m, 2H)、1.98 (quin, J = 7.5 Hz, 2H)、3.32 (s, 3H)、3.43 (t, J = 6.0 Hz, 2H)、3.95 (s, 3H)、4.24 (t, J = 7.5 Hz, 2H)、7.30 - 7.34 (m, 2H)、8.62 (s, 1H)。

【0227】

また、¹H NMRチャートを図15に示す。

【0228】

以上により、mOBMI-FSAを合成できることが確認された。

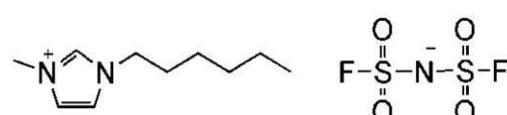
【実施例3】

【0229】

本実施例では、本発明の一態様である蓄電装置に用いる非水電解質に含まれる非水溶媒に用いることができる、下記の構造式で表される1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: HMI-FSA)の合成例について説明する。

【0230】

【化40】



【0231】

< HMI-FSA の合成 >

200mL三角フラスコに、1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウムプロミド22.7 g (91.9 mmol)、カリウムビス(フルオロスルホニル)アミド22.1 g (101 mmol)、水40mLを加えた。この溶液を室温で19時間攪拌した。反応後、得られた溶液をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出溶液と有機層を合わせて水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を自然ろ過により硫酸マグネシウムを取り除き、濾液を濃縮及び乾燥することで、目的物の黄色液体を収量28.6 g、収率89%で得た。

【0232】

10

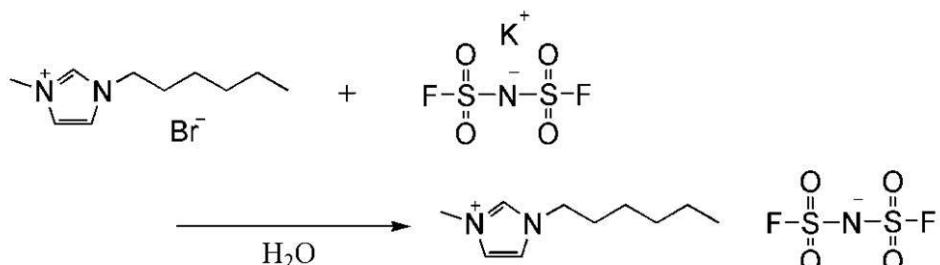
20

30

40

50

【化41】



【0233】

10

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、HMI-FSAであることを確認した。

【0234】

得られた化合物の¹H NMRデータを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 0.86 - 0.91 (m, 3H)、1.33 - 1.37 (m, 6H)、1.83 - 1.91 (m, 2H)、3.96 (s, 3H)、4.18 (t, J = 7.8 Hz, 2H)、7.27 - 7.30 (m, 2H)、8.66 (s, 1H)。

【0235】

また、¹H NMRチャートを図16に示す。

20

【0236】

以上により、HMI-FSAを合成できることが確認された。

【実施例4】

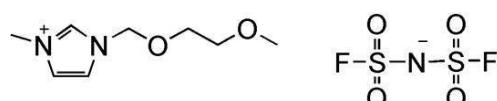
【0237】

本実施例では、本発明の一態様である蓄電装置に用いる非水電解質に含まれる非水溶媒に用いることができる、下記の構造式で表される3-[(2-メトキシエトキシメチル) -1-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: meOM2I-FSA)の合成例について説明する。

【0238】

【化42】

30



【0239】

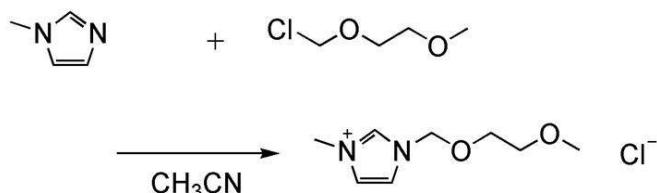
<3-(2-メトキシエトキシメチル)-1-メチルイミダゾリウムクロリドの合成>

100 mL三口フラスコに1-メチルイミダゾール8.23 g (100 mmol)、アセトニトリル5 mLを加えた。この溶液を窒素気流下で0℃に冷却し、2-メトキシエトキシメチルクロリド12.5 g (100 mmol)を滴下した。滴下後、この溶液を室温まで昇温し、4日間攪拌した。反応後、得られた溶液に酢酸エチルを加えて攪拌し、有機層を除去することで洗浄した。得られた水層にアセトニトリル100 mL、活性炭6.47 gを加え、24時間攪拌した。攪拌後、この水層をセライトで吸引濾過し、濾液を濃縮した。得られた溶液に水を加え、水層を酢酸エチルで洗浄した。この水層を濃縮及び乾燥することで、目的物の透明液体を収量16.4 g、収率79%で得た。

40

【0240】

【化43】



【0241】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、3 - (2 - メトキシエトキシメチル) - 1 - メチルイミダゾリウムクロリドであることを確認した。 10

【0242】

得られた化合物の ^1H NMR データを以下に示す。

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.34 (s, 3H)、3.54 - 3.56 (m, 2H)、3.85 - 3.88 (m, 2H)、4.11 (s, 3H)、5.88 (s, 2H)、7.25 - 7.26 (m, 1H)、7.45 - 7.47 (m, 1H)、11.20 (s, 1H)。

【0243】

また、 ^1H NMR チャートを図17に示す。

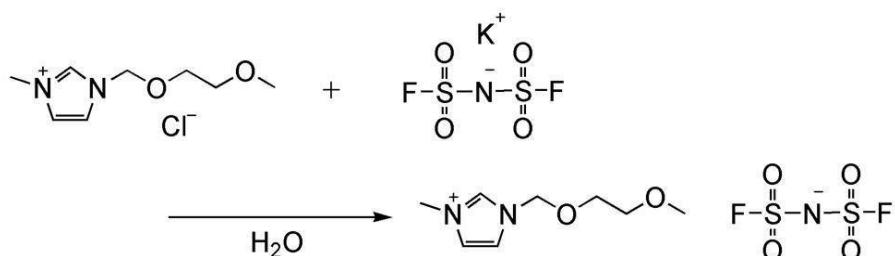
【0244】

$\text{m}\text{e}\text{o}\text{M2I-FSA}$ の合成 >

200 mL ナスフラスコに、3 - (2 - メトキシエトキシメチル) - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド 16.4 g (79.3 mmol)、カリウムビス(フルオロスルホニル)アミド 19.2 g (87.4 mmol)、水 30 mL を加えた。この溶液を室温で 17 時間攪拌した。反応後、得られた溶液に水を加え、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出溶液と有機層を合わせて水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を自然ろ過により硫酸マグネシウムを取り除き、濾液を濃縮及び乾燥することで、目的物の透明液体を収量 21.2 g、収率 76 % で得た。 20

【0245】

【化44】



【0246】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、 $\text{m}\text{e}\text{o}\text{M2I-FSA}$ であることを確認した。 40

【0247】

得られた化合物の ^1H NMR データを以下に示す。

^1H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 3.22 (s, 3H)、3.43 - 3.46 (m, 2H)、3.63 - 3.66 (m, 2H)、3.89 (s, 3H)、5.57 (s, 2H)、7.75 - 7.76 (m, 1H)、7.83 - 7.84 (m, 1H)、9.26 (s, 1H)。

【0248】

また、 ^1H NMR チャートを図18に示す。

【0249】

以上により、m e o M 2 I - F S Aを合成できることが確認された。

【実施例 5】

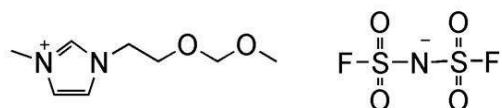
【0250】

本実施例では、本発明の一態様である蓄電装置に用いる非水電解質に含まれる非水溶媒に用いることができる、下記の構造式で表される3-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-1-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:m o 2 E M I - F S A)の合成例について説明する。

【0251】

【化45】

10



【0252】

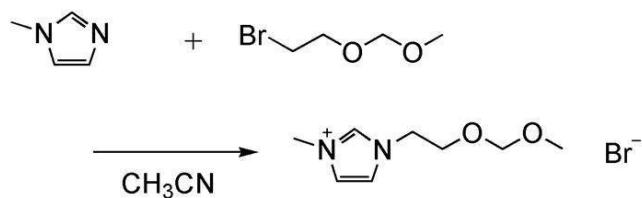
<3-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-1-メチルイミダゾリウムプロミドの合成>

100 mL 三口フラスコに1-メチルイミダゾール7.25 g (88.3 mmol)、アセトニトリル5 mL、1-ブロモ-2-(メトキシメトキシ)エタン10.2 g (60.4 mmol)を加えた。この溶液を窒素気流下、80°で、7時間攪拌した。反応後、得られた溶液に酢酸エチルを加えて攪拌し、有機層を除去することで洗浄した。得られた水層にアセトニトリル100 mL、活性炭6.69 gを加え、3日間攪拌した。攪拌後、この水層をセライトに通して吸引濾過し、濾液を濃縮した。得られた溶液に水を加え、水層を酢酸エチルで洗浄した。この水層を濃縮及び乾燥することで、目的物の透明液体を収量13.2 g、収率87%で得た。

【0253】

【化46】

20



30

【0254】

核磁気共鳴法(NMR)によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、3-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-1-メチル-1-イミダゾリウムプロミドであることを確認した。

【0255】

得られた化合物の ^1H NMRデータを以下に示す。

^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3.32 (s, 3 H)、3.93 - 3.96 (m, 2 H)、4.09 (s, 3 H)、4.63 - 4.66 (m, 4 H)、7.16 (s, 1 H)、7.40 (s, 1 H)、10.75 (s, 1 H)。

40

【0256】

また、 ^1H NMRチャートを図19に示す。

【0257】

<m o 2 E M I - F S Aの合成>

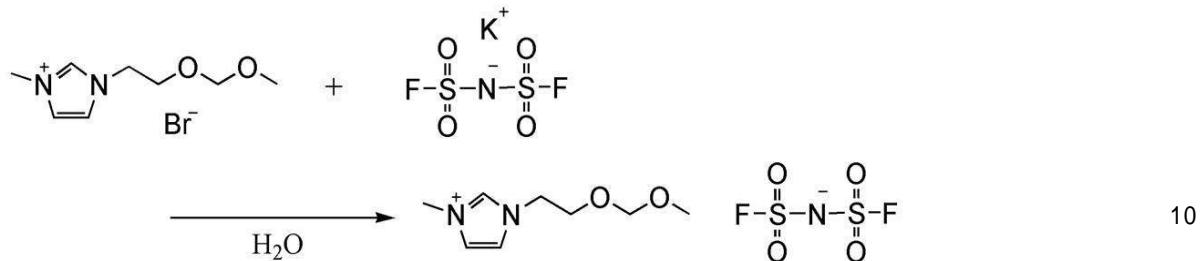
200 mL ナスフラスコに、3-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-1-メチルイミダゾリウムプロミド13.2 g (52.7 mmol)、カリウムビス(フルオロスルホニル)アミド12.8 g (58.3 mmol)、水30 mLを加えた。この溶液を室温で17時間攪拌した。反応後、得られた溶液に水を加え、水層をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出溶液と有機層を合わせて水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し

50

た。この溶液を自然ろ過により硫酸マグネシウムを取り除き、濾液を濃縮及び乾燥することで、目的物の透明液体を収量 15.0 g、収率 81% で得た。

【0258】

【化47】



【0259】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、上記ステップで合成した化合物が目的物である、m o 2 E M I - F S A であることを確認した。

【0260】

得られた化合物の ¹H NMR データを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 3.33 (s, 3H)、3.89 - 3.92 (m, 2H)、4.00 (s, 3H)、4.41 - 4.45 (m, 2H)、4.64 (s, 2H)、7.22 (s, 1H)、7.40 (s, 1H)、8.82 (s, 1H)。

【0261】

また、¹H NMR チャートを図20に示す。

【0262】

以上により、m o 2 E M I - F S A を合成できることが確認された。

【実施例6】

【0263】

本実施例においては、先の実施の形態で示した非水電解質を用いて蓄電装置を作製し、該蓄電装置の評価を行った。なお、該蓄電装置は、コイン型リチウムイオン二次電池とした。また、本実施例におけるコイン型リチウムイオン二次電池は、一方の電極にリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) を用いて、他方の電極に黒鉛を用いたリン酸鉄リチウム - 黒鉛のフルセル構造の蓄電装置を作製した。

【0264】

なお、フルセルとは、正極材料および負極材料ともに、Li 金属以外の活物質を用いたリチウムイオン二次電池のセルを示す。

【0265】

また、非水溶媒の違いを比較するため、上記フルセルと同じセル構造で、非水溶媒の条件を変えて、試料1乃至試料7を作製した。本実施例で作製した正極、負極、および非水電解質の条件を表1に示す。

【0266】

【表1】

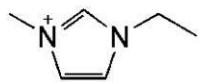
	正極			負極			非水電解質
	活物質	導電助剤	バインダ	活物質	増粘剤	バインダ	
試料1	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA EMI-FSA
試料2	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA BMI-FSA
試料3	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA HMI-FSA
試料4	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA MOI-FSA
試料5	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA MNI-FSA
試料6	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA DMI-FSA
試料7	LPF	GO	PVdF	球状化天然黒鉛	CMC	SBR	1M LiTFSA poEMI-FSA

【0267】

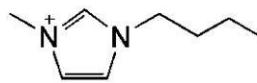
また、非水電解質に含まれるカチオンの構造式を以下に示す。

【0268】

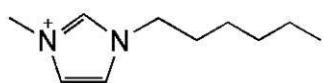
【化48】



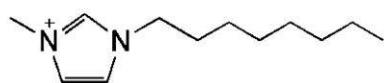
EMI



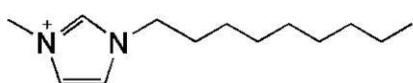
BMI



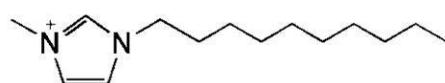
HMI



MOI

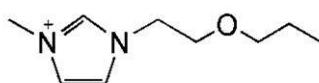


MNI



DMI

10



poEMI

20

【0269】

試料1の非水電解質としては、イオン液体である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:EMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0270】

試料2の非水電解質としては、イオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: BMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0271】

試料3の非水電解質としては、イオン液体である1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: HMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0272】

試料4の非水電解質としては、イオン液体である3-メチル-1-オクチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: MOI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

30

【0273】

試料5の非水電解質としては、イオン液体である3-メチル-1-ノニルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: MNI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

40

【0274】

試料6の非水電解質としては、イオン液体である1-デシル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: DMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0275】

試料7の非水電解質としては、イオン液体である1-メチル-3-(2-プロポキシエ

50

チル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: p o E M I - F S A)に、アルカリ金属塩である L i T F S A を濃度 1 m o l / L で溶解させた非水電解質を用いた。

【 0 2 7 6 】

ここで、表 1 に示す本実施例で作製した各試料の作製方法について、図 2 1 (A) を用いて以下説明を行う。なお、図 2 1 (A) は、フルセルの断面構造を示す。

【 0 2 7 7 】

(試料 1 乃至試料 7 : フルセル構造の作製方法)

試料 1 乃至試料 7 は、外部端子として機能する筐体 1 7 1 および筐体 1 7 2 と、正極 1 4 8 と、負極 1 5 0 と、リング状絶縁体 1 7 3 と、セパレータ 1 5 6 、スペーサー 1 8 1 10 と、ワッシャー 1 8 3 とを有する。

【 0 2 7 8 】

筐体 1 7 1 、および筐体 1 7 2 は、ステンレス(S U S)で形成されているものを用いた。また、スペーサー 1 8 1 、およびワッシャー 1 8 3 もステンレス(S U S)で形成されているものを用いた。

【 0 2 7 9 】

正極 1 4 8 は、アルミニウム箔(1 5 . 9 5 8)の正極集電体 1 4 2 上に、正極活物質と導電助剤とバインダを 9 4 . 4 : 0 . 6 : 5 (重量比) の割合で有する正極活物質層 1 4 3 が設けられている。なお、正極活物質にはリン酸鉄リチウム(L i F e P O 4)を用いた。また、導電助剤には酸化グラフェン(G O : G r a p h e n e O x i d e)を用いた。また、バインダにはポリフッ化ビニリデン(P V d F)を用いた。なお、正極活物質層 1 4 3 の条件は、膜厚 6 0 μ m 以上 7 0 μ m 以下、正極活物質の担持量 7 m g / c m ² 以上 8 m g / c m ² 以下、密度 1 . 8 g / c c 以上 2 . 0 g / c c 以下とした。 20

【 0 2 8 0 】

負極 1 5 0 は、アルミニウム箔(1 5 . 9 5 8)の負極集電体 1 4 5 上に、負極活物質と第 1 のバインダと第 2 のバインダを 9 7 : 1 . 5 : 1 . 5 (重量比) の割合で有する負極活物質層 1 4 6 が設けられている。なお、負極活物質には球状化天然黒鉛を用いた。また、第 1 のバインダには結着性を有するカルボキシメチルセルロース(C M C)を用いた。また、第 2 のバインダにはスチレン ブタジエンゴム(S B R)を用いた。なお、負極活物質層 1 4 6 の条件は、膜厚 8 0 μ m 以上 9 0 μ m 以下、負極活物質の担持量 8 m g / c m ² 以上 9 m g / c m ² 以下、密度 0 . 9 g / c c 以上 1 . 2 g / c c 以下とした。 30

【 0 2 8 1 】

セパレータ 1 5 6 は、W h a t m a n 社製のガラス纖維濾紙である G F / C を用いた。なお、 G F / C の膜厚は 2 6 0 μ m とした。

【 0 2 8 2 】

なお、上記試料 1 乃至試料 7 の非水電解質は、正極 1 4 8 、負極 1 5 0 、およびセパレータ 1 5 6 に含浸させた。

【 0 2 8 3 】

その後、図 2 1 (A) に示すように、筐体 1 7 1 を下にして正極 1 4 8 、セパレータ 1 5 6 、リング状絶縁体 1 7 3 、負極 1 5 0 、スペーサー 1 8 1 、ワッシャー 1 8 3 、筐体 1 7 2 を底側から順に積層し、「コインかしめ機」で筐体 1 7 1 および筐体 1 7 2 をかしめ、試料 1 乃至試料 7 を作製した。 40

【 0 2 8 4 】

(各試料の初回充放電特性評価)

次に、上記試料 1 乃至試料 7 の初回充放電について測定を行った。該測定は、充放電測定機(東洋システム社製) を用いて、試料 1 乃至試料 7 については、6 0 の恒温槽で行った。また、該測定の充電方式は、定電流方式を採用し、概略 0 . 1 C (0 . 1 m A / c m ²) のレートで定電流充電を行った後、同じ C レートで放電した。

【 0 2 8 5 】

試料 1 の初回充放電特性の結果を図 2 2 (A) に、試料 2 の初回充放電特性の結果を図 50

22(B)に、試料3の初回充放電特性の結果を図23(A)に、試料4の初回充放電特性の結果を図23(B)に、試料5の初回充放電特性の結果を図24(A)に、試料6の初回充放電特性の結果を図24(B)に、試料7の初回充放電特性の結果を図25にそれぞれ示す。なお、図22乃至図25は、横軸が正極活物質重量の単位あたりの容量(mAh/g)を、縦軸が電圧(V)を、それぞれ示す。

【0286】

図22乃至図25に示すように各試料の放電特性の1つであるカットオフ電圧(2V)における放電容量は、それぞれ、試料1が62mAh/gであり、試料2が86mAh/gであり、試料3が121mAh/gであり、試料4が110mAh/gであり、試料5が106mAh/gであり、試料6が113mAh/gであり、試料7が101mAh/gであった。
10

【0287】

また、図26(A)に各試料の初回充放電効率を、図26(B)に各試料のサイクル特性の測定結果を示す。

【0288】

図22乃至図25に示すように初回充放電特性においては、試料2乃至試料7において良好な結果が得られた。また、図26(A)に示すように試料2乃至試料7は、初回充放電効率が50%以上で良好な結果が得られた。また、図26(B)に示すように試料3乃至試料7は、良好なサイクル特性が得られた。

【0289】

以上のように、本実施例ではC及びOのうち少なくとも一種を含む4原子以上の直鎖を有するイミダゾリウムカチオンを含む試料2乃至試料7は、良好な電池特性を有することが確認できた。
20

【実施例7】

【0290】

本実施例においては、本発明の一態様である非水電解質を用いて蓄電装置を作製し、該蓄電装置の評価を行った。なお、該蓄電装置は、コイン型リチウムイオン二次電池とした。また、本実施例におけるコイン型リチウムイオン二次電池は、一方の電極にリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)を用いて、他方の電極にLi金属を用いたリン酸鉄リチウム-Li金属のハーフセルの蓄電装置を作製した。
30

【0291】

なお、ハーフセルとは、正極にLi金属以外の活物質を用い、負極にLi金属を用いたリチウムイオン二次電池のセルを示す。本実施例に示すハーフセルは、正極に活物質としてリン酸鉄リチウムを用い、負極にはLi金属を用いた。

【0292】

また、非水溶媒の違いを比較するため、上記ハーフセルと同じセル構造で、非水溶媒の条件を変えて、試料8、試料9を作製した。本実施例で作製した正極、負極、および非水電解質の条件を表2に示す。

【0293】

【表2】

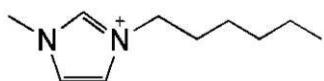
	正極			負極	非水電解質
	活物質	導電助剤	バインダ		
試料8	LPF	GO	PVdF	Li金属	1M LiTFSA HMI-FSA
試料9	LPF	GO	PVdF	Li金属	1M LiTFSA poEMI-FSA

【0294】

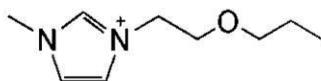
また、非水電解質に含まれるカチオンの構造式を以下に示す。

【0295】

【化49】



HMI



poEMI

【0296】

試料8の非水電解質としては、イオン液体である1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: HMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。 10

【0297】

試料9の非水電解質としては、イオン液体である1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: poEMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0298】

ここで、表2に示す本実施例で作製した各試料の作製方法について、図21(B)を用いて以下説明を行う。なお、図21(B)は、ハーフセルの断面構造を示す。

【0299】

(試料8、試料9:ハーフセル構造の作製方法)

20

試料8、試料9は、外部端子として機能する筐体171および筐体172と、正極148と、負極149と、リング状絶縁体173と、セパレータ156、スペーサー181と、ワッシャー183とを有する。

【0300】

筐体171、および筐体172は、ステンレス(SUS)で形成されているものを用いた。また、スペーサー181、およびワッシャー183もステンレス(SUS)で形成されているものを用いた。

【0301】

正極148は、アルミニウム箔(15.958)の正極集電体142上に、正極活物質と導電助剤とバインダを94.4:0.6:5(重量比)の割合で有する正極活物質層143が設けられている。なお、正極活物質にはリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)を用いた。また、導電助剤には酸化グラフェン(GO:Graphene Oxide)を用いた。また、バインダにはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いた。なお、正極活物質層143の条件は、膜厚60μm以上70μm以下、正極活物質の担持量7mg/cm²以上8mg/cm²以下、密度1.8g/cc以上2.0g/cc以下とした。 30

【0302】

負極149は、Li金属を用いた。

【0303】

セパレータ156は、Whatman社製のガラス纖維濾紙であるGF/Cを用いた。なお、GF/Cの膜厚は260μmとした。 40

【0304】

なお、上記試料8、試料9の非水電解質は、正極148、負極149、およびセパレータ156に含浸させた。

【0305】

その後、図21(B)に示すように、筐体171を下にして正極148、セパレータ156、リング状絶縁体173、負極149、スペーサー181、ワッシャー183、筐体172を底側から順に積層し、「コインかしめ機」で筐体171および筐体172をかしめ、試料8、試料9を作製した。

【0306】

次に、上記試料8、試料9のレート特性について測定を行った。該測定は、充放電測定

50

機（東洋システム社製）を用いて、60°Cの恒温槽で行った。充電は、4Vを上限とし、0.1Cのレートで行い、放電は、0.1Cと、0.2Cと、0.5Cと、1Cと、2Cとの各々のレートで行った。図27に各レートに対する放電容量を示す。図27においては、横軸を放電レート(C)とし、縦軸を0.1(C)での容量で示した。この結果、試料8よりも試料9の方が良好な特性を示すことが分かった。

【0307】

以上のように、イミダゾリウムカチオンの窒素に導入される置換基を構成する直鎖の原子数が同じ場合、該置換基に酸素(O)が含まれるほうが良好な電池特性を有することが確認できた。

【実施例8】

10

【0308】

本実施例では本発明の一態様である蓄電装置の一例として、実施の形態2に示す薄型蓄電池の特性について説明する。

【0309】

正極は、アルミニウムの正極集電体上に、正極活物質と導電助剤とバインダを94.4:0.6:5(重量比)の割合で有する正極活物質層が設けられている。なお、正極活物質にはリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)を用いた。また、導電助剤には酸化グラフェン(GO:Graphene Oxide)を用いた。また、バインダにはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いた。なお、正極活物質層の条件は、膜厚47μm以上53μm以下、正極活物質の担持量8.5mg/cm²以上9.1mg/cm²以下、密度1.69g/cc以上2.06g/cc以下とした。

20

【0310】

負極は、銅の負極集電体上に、負極活物質と第1のバインダと第2のバインダを97:1.5:1.5(重量比)の割合で有する負極活物質層が設けられている。なお、負極活物質には球状化天然黒鉛を用いた。また、第1のバインダには結着性を有するカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。また、第2のバインダにはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いた。なお、負極活物質層の条件は、膜厚54μm以上58μm以下、担持量4.9mg/cm²以上5.7mg/cm²以下、密度0.93g/cc以上1.07g/cc以下とした。

【0311】

30

次に、正極と、負極とを用いて、薄型蓄電池A乃至薄型蓄電池Eを作製した。外装体として熱溶着樹脂で覆われたアルミのフィルムを用いた。また、セパレータには厚さ50μmの溶剤紡糸再生セルロース纖維(TF40,日本高度紙工業株式会社製)を用いた。

【0312】

薄型蓄電池一つにつき、電極として正極と、負極とを1枚ずつ用い、セパレータを介して、それぞれの活物質層が形成されている面を向いあわせた。

【0313】

また、薄型蓄電池Aの非水電解質として、イオン液体である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:EMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

40

【0314】

また、薄型蓄電池Bの非水電解質として、イオン液体である3-メチル-1-プロピルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:MPI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0315】

また、薄型蓄電池Cの非水電解質として、イオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称:BMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFS(略称)を濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0316】

50

また、薄型蓄電池Dの非水電解質として、イオン液体である1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: HMI-FSA)に、アルカリ金属塩であるLiTFSを濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0317】

また、薄型蓄電池Eの非水電解質として、イオン液体である1-メチル-3-(2-プロポキシエチル)イミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(略称: p o E M I - F S A)に、アルカリ金属塩であるLiTFSを濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質を用いた。

【0318】

また、薄型蓄電池Dのイオン液体の粘度および非水電解質の粘度、薄型蓄電池Eのイオン液体の粘度および非水電解質の粘度を測定した。HMI-FSAの粘度は48mPa·s、HMI-FSAにLiTFSを濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質の粘度は、102mPa·sであった。p o E M I - F S Aの粘度は36.4mPa·s、p o E M I - F S AにLiTFSを濃度1mol/Lで溶解させた非水電解質の粘度は、86.2mPa·sであった。

【0319】

また、薄型蓄電池Dの非水電解質のリチウムイオンの拡散係数は、25で $9.08 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、10で $4.36 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、0で $2.80 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、10で $1.31 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、-25で $3.27 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また、薄型蓄電池Eの非水電解質のリチウムイオンの拡散係数は、25で $1.05 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、10で $4.90 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、0で $2.70 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、10で $1.26 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、-25で $3.07 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

【0320】

次に、作製した薄型蓄電池A乃至薄型蓄電池Eのエージングを行った。なお、レートの算出は正極活物質重量あたり170mA/gの電流値を1Cとした。

【0321】

エージングのフローについて説明する。まず、25において3.2Vを上限電圧として0.01Cのレートで充電を行う(Step1)。

【0322】

次に、ガス抜きを行った後、再封止を行う(Step2)。

【0323】

次に25において、4Vを上限電圧として0.05Cのレートで充電を行った後、2Vを下限電圧として0.2Cのレートで放電を行う(Step3)。

【0324】

次に、25において、充電及び放電を2回ずつ交互に行った。充電の条件は上限電圧を4V、レートを0.2Cとした。放電の条件は下限電圧を2V、レートを0.2Cとした(Step4)。

【0325】

次に、作製した薄型蓄電池A乃至薄型蓄電池Eの充放電サイクル試験を行った。測定温度は25とした。ここで、充放電サイクル試験とは、1回の充電と、充電に続く1回の放電と、を1サイクルとし、繰り返し行うことを指す。初回サイクルは、0.1Cのレートで充放電を行った。次に、0.2Cのレートで200サイクルの充放電を行った後、0.1Cのレートで1サイクルの充放電を行った。その後、0.2Cのレートで200サイクルを行う毎に0.1Cのレートで1サイクルの充放電を行うことを繰り返した。

【0326】

図28に薄型蓄電池A乃至薄型蓄電池Eのエージングの測定結果を示す。また、図29に薄型蓄電池A乃至薄型蓄電池Eの各サイクルの放電容量の推移を示す。

【0327】

図29に示すように、薄型蓄電池C乃至薄型蓄電池Eにおいて良好なサイクル特性が得

10

20

30

40

50

られた。

【0328】

以上のように、本実施例ではC及びOのうち少なくとも一種を含む4原子以上の直鎖を有するイミダゾリウムカチオンを含む薄型蓄電池C乃至薄型蓄電池Eは、良好な電池特性を有することが確認できた。

【0329】

また、薄型蓄電池Dおよび薄型蓄電池Eにおいて、負極に含まれる物質を変えて薄型蓄電池D1および薄型蓄電池E1を作製した。

【0330】

負極は、銅の負極集電体上に、負極活物質と第1のバインダと第2のバインダと導電助剤を95:1.5:1.5:2(重量比)の割合で有する負極活物質層が設けられている。なお、負極活物質には球状化天然黒鉛を用いた。また、第1のバインダには結着性を有するカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。また、第2のバインダにはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いた。また、導電助剤には気相成長炭素纖維(VGC-F:Vapor-Grown Carbon Fiber)を用いた。なお、負極活物質層の条件は、膜厚49μm以上55μm以下、担持量4.07mg/cm²以上4.42mg/cm²以下、密度0.85g/cc以上0.92g/cc以下とした。

10

【0331】

作製した薄型蓄電池D1および薄型蓄電池E1のレート特性について測定を行った。該測定は、充放電測定機(東洋システム社製)を用いて、60の恒温槽で行った。充電は、4Vを上限とし、0.1Cのレートで行い、放電は、0.1Cと、0.2Cと、0.5Cと、1Cと、2Cとの各々のレートで行った。図30(A)に薄型蓄電池D1の充放電特性を示し、図31(A)に薄型蓄電池E1の充放電特性を示す。なお、図30(A)および図31(A)は、横軸が正極活物質重量の単位あたりの容量(mAh/g)を、縦軸が電圧(V)を、それぞれ示す。また、図30(B)に薄型蓄電池D1の各レートに対する放電容量を示し、図31(B)に薄型蓄電池E1の各レートに対する放電容量を示す。図30(B)および図31(B)においては、横軸を放電レート(C)とし、縦軸を0.1(C)での放電容量で示す。この結果、薄型蓄電池D1のよりも薄型蓄電池E1の方が良好な特性を示すことが分かった。

20

【0332】

30

また、薄型蓄電池D1および薄型蓄電池E1の充放電特性の温度依存性について、測定を行った。該測定は、充放電測定機(東洋システム社製)を用いて恒温槽中で行った。なお、測定温度は、25、10、0、-10、および-25の温度条件振りとした。また、該測定の充電方式は、定電流方式を採用し、0.1Cのレートで定電流充電を行った後、0.2Cのレートで放電した。なお、充電時の温度は、25とした。

【0333】

測定結果を図32および図33に示す。図32(A)に薄型蓄電池D1の充放電特性、図33(A)に薄型蓄電池E1の充放電特性をそれぞれ示す。なお、図32(A)および図33(A)中のグラフそれぞれは左から順に-25、-10、0、10、および25の結果である。また、図32(B)に薄型蓄電池D1の温度と0.2Cでの放電容量の関係を示し、図33(B)に薄型蓄電池E1の温度と0.2Cでの放電容量の関係を示す。この結果、薄型蓄電池D1のよりも薄型蓄電池E1の方が0以下の低温でも良好な特性を示すことが分かった。

40

【0334】

以上のように、イミダゾリウムカチオンの窒素に導入される置換基を構成する直鎖の原子数が同じ場合、該置換基に酸素(O)が含まれるほうが良好な電池特性を有することが確認できた。

【実施例9】

【0335】

本実施例では、本発明の一態様である非水電解質に含まれる非水溶媒であるHMI-F

50

S A (略称) および p o E M I - F S A (略称) の示差走査熱量測定 (D S C 測定 : (D i f f e r e n t i a l S c a n n i n g C a l o r i m e t r y)) について説明する。

【 0 3 3 6 】

なお、 D S C 測定の測定方法としては、各試料をそれぞれ大気雰囲気で室温から - 120 付近まで降温速度 10 / min で冷却し、その後、 - 120 付近から 100 まで昇温速度 10 / min で加熱した。その後、各試料をさらに 100 から - 100 まで冷却し、 - 100 から 100 まで昇温速度 10 / min で加熱し、その後 - 120 まで冷却し、再び - 100 から 100 まで測定を行った。

【 0 3 3 7 】

H M I - F S A の D S C 測定結果を図 3 4 (A) 、 p o E M I - F S A の D S C 測定結果を図 3 4 (B) にそれぞれ示す。なお、図 3 4 において、縦軸が熱量 [mW] を、横軸が温度 [] を、それぞれ示す。

【 0 3 3 8 】

図 3 4 より、 H M I - F S A は 11.2 付近に融点を有するのが確認され、 p o E M I - F S A 29.8 付近に融点を有するのが確認された。

【 0 3 3 9 】

以上のように、イミダゾリウムカチオンの窒素に導入される置換基を構成する直鎖の原子数が同じ場合、該置換基に酸素 (O) が含まれるほうがより低い融点を有することが確認できた。

【 符号の説明 】

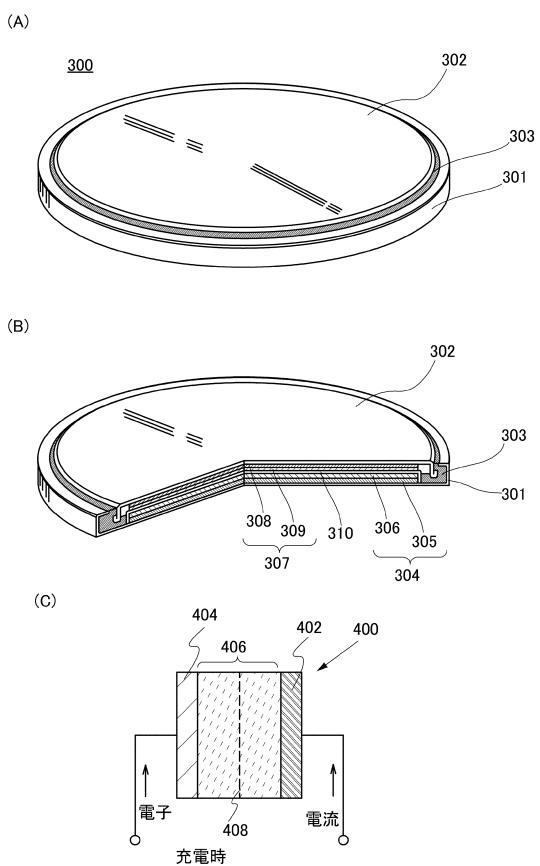
【 0 3 4 0 】

1 4 2	正極集電体	10
1 4 3	正極活物質層	
1 4 5	負極集電体	
1 4 6	負極活物質層	
1 4 8	正極	
1 4 9	負極	
1 5 0	負極	
1 5 6	セパレータ	20
1 7 1	筐体	
1 7 2	筐体	
1 7 3	リング状絶縁体	
1 8 1	スペーサー	
1 8 3	ワッシャー	
3 0 0	蓄電池	
3 0 1	正極缶	
3 0 2	負極缶	
3 0 3	ガスケット	
3 0 4	正極	30
3 0 5	正極集電体	
3 0 6	正極活物質層	
3 0 7	負極	
3 0 8	負極集電体	
3 0 9	負極活物質層	
3 1 0	セパレータ	
4 0 0	蓄電池	
4 0 2	正極	
4 0 4	負極	
4 0 6	電解質	40
		50

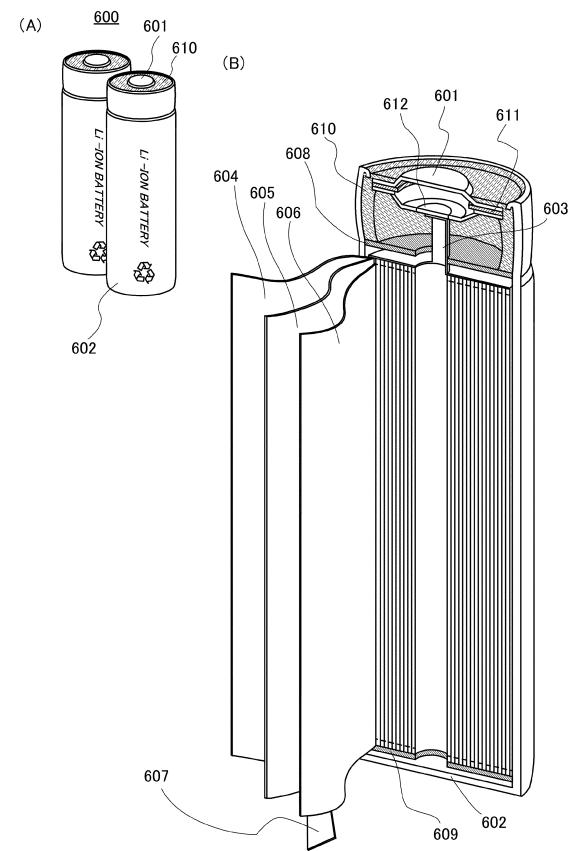
4 0 8	セパレータ	
5 0 0	蓄電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	
5 0 5	負極活物質層	
5 0 6	負極	
5 0 7	セパレータ	
5 0 8	電解液	10
5 0 9	外装体	
5 1 0	封止部	
6 0 0	蓄電池	
6 0 1	正極キャップ	
6 0 2	電池缶	
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	
6 0 7	負極端子	20
6 0 8	絶縁板	
6 0 9	絶縁板	
6 1 1	PTC 素子	
6 1 2	安全弁機構	
9 0 0	回路基板	
9 1 0	ラベル	
9 1 1	端子	
9 1 2	回路	
9 1 3	蓄電体	
9 1 4	アンテナ	30
9 1 5	アンテナ	
9 1 6	層	
9 1 7	層	
9 1 8	アンテナ	
9 1 9	端子	
9 2 0	表示装置	
9 2 1	センサ	
9 2 2	端子	
9 5 1	端子	
9 5 2	端子	40
9 8 1	フィルム	
9 8 2	フィルム	
9 8 0	蓄電装置	
9 9 0	蓄電装置	
9 9 1	外装体	
9 9 2	外装体	
9 9 3	捲回体	
9 9 4	負極	
9 9 5	正極	
9 9 6	セパレータ	50

9 9 7	リード電極	
9 9 8	リード電極	
7 1 0 0	携帯表示装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 2	表示部	
7 1 0 3	操作ボタン	
7 1 0 4	蓄電装置	
7 1 0 5	リード電極	
7 1 0 6	集電体	
7 2 0 0	携帯情報端末	10
7 2 0 1	筐体	
7 2 0 2	表示部	
7 2 0 3	バンド	
7 2 0 4	バックル	
7 2 0 5	操作ボタン	
7 2 0 6	入出力端子	
7 2 0 7	アイコン	
7 4 0 0	携帯電話機	
7 4 0 1	筐体	
7 4 0 2	表示部	20
7 4 0 3	操作ボタン	
7 4 0 4	外部接続ポート	
7 4 0 5	スピーカー	
7 4 0 6	マイク	
7 4 0 7	蓄電装置	
7 4 0 8	リード電極	
7 4 0 9	集電体	
8 0 2 1	充電装置	
8 0 2 2	ケーブル	
8 1 0 0	自動車	30
8 1 0 1	ヘッドライト	
8 2 0 0	自動車	

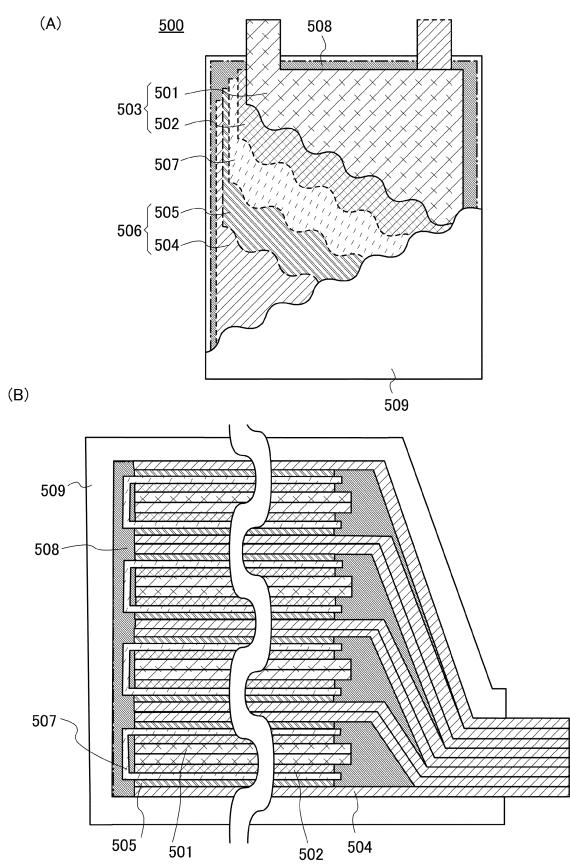
【図1】



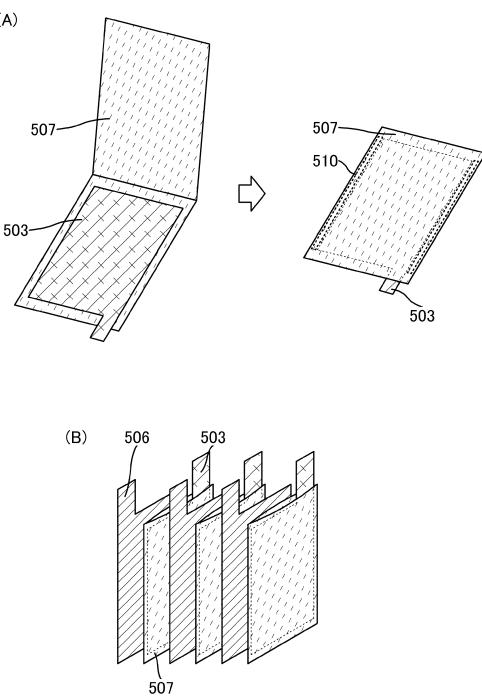
【図2】



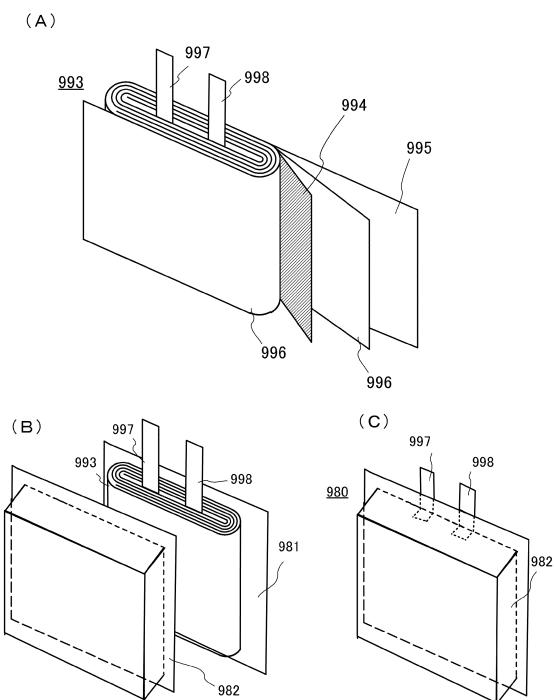
【図3】



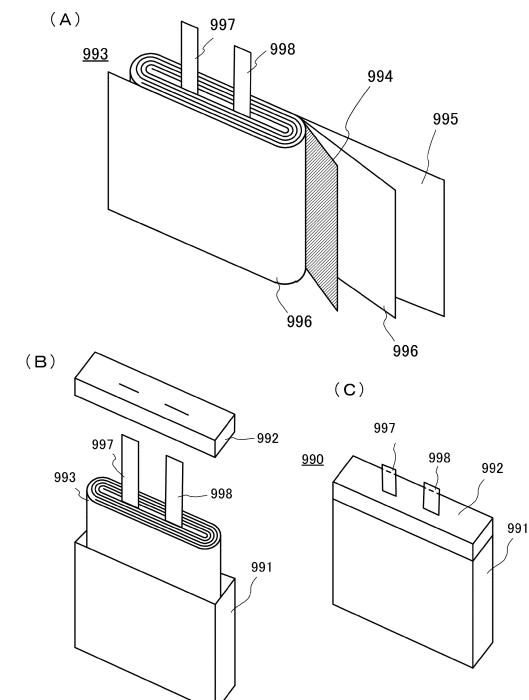
【図4】



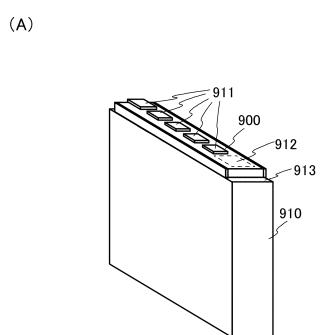
【 5 】



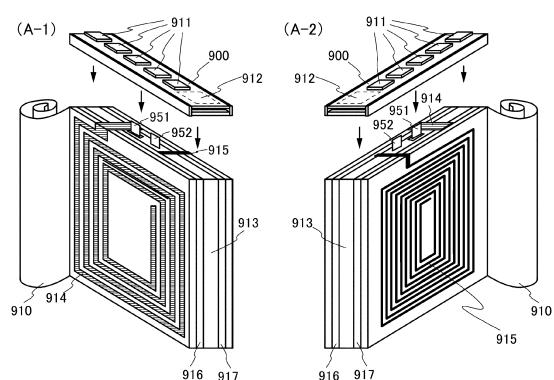
【 6 】



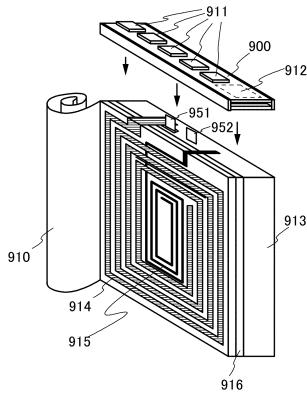
【 四 7 】



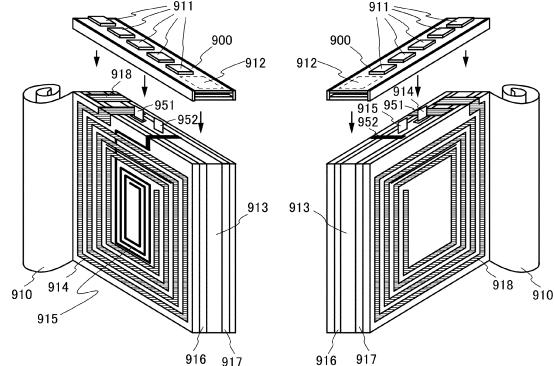
【図8】



(B)

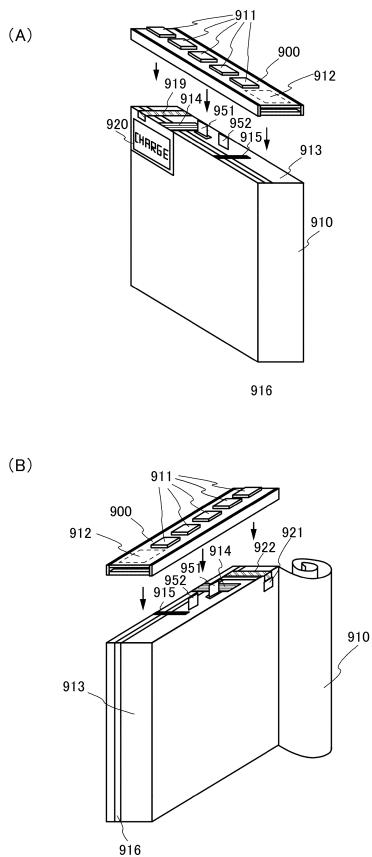


(B-1)

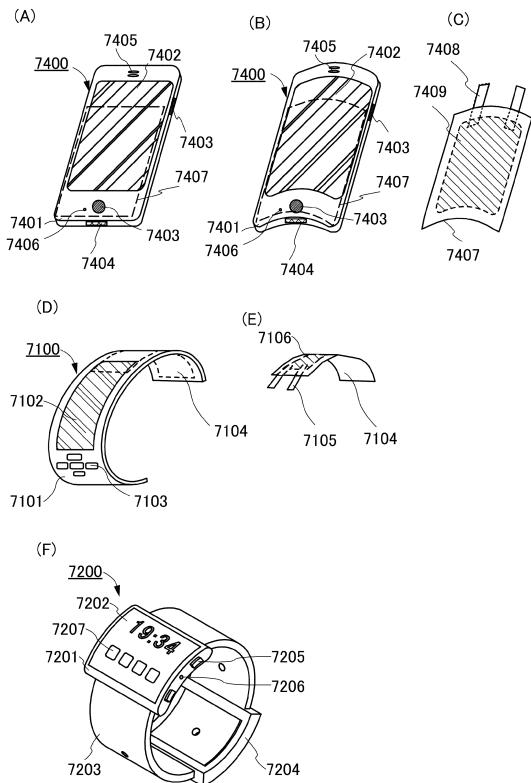


(B-2)

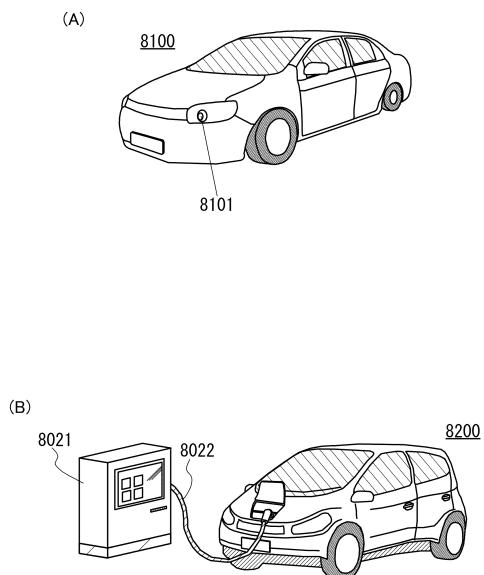
【図9】



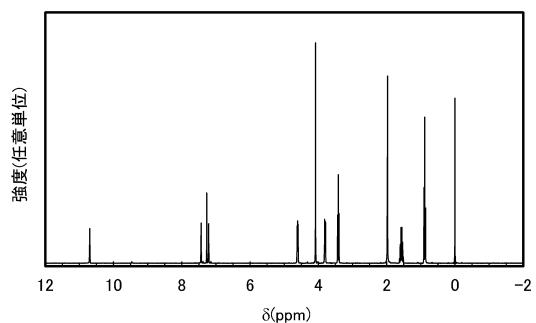
【図10】



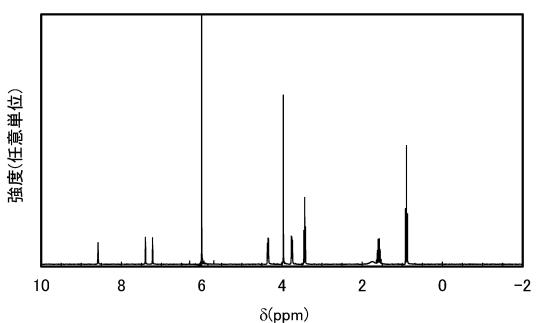
【図11】



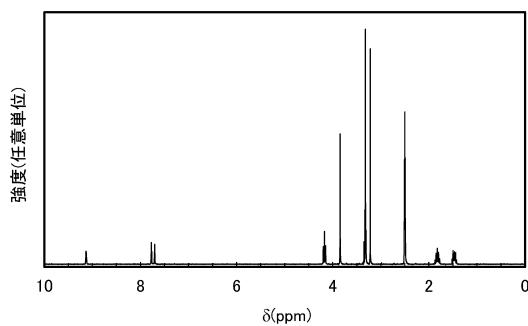
【図12】



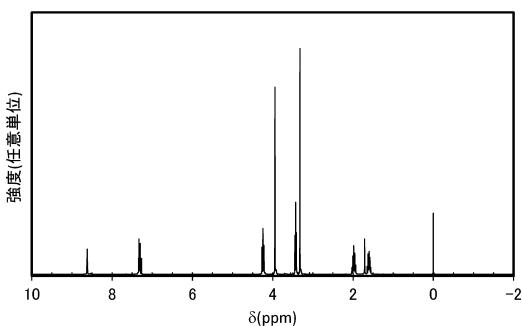
【図13】



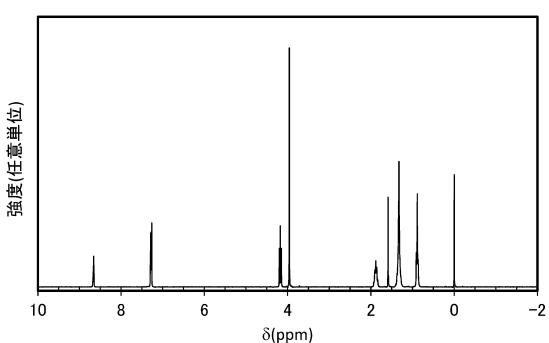
【図14】



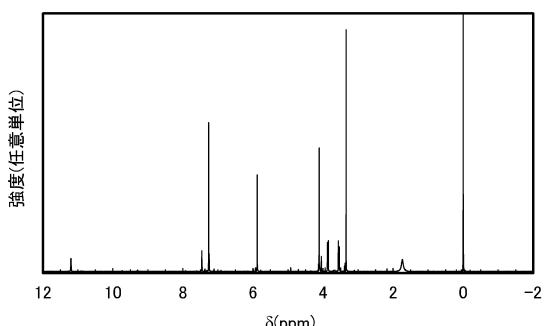
【図15】



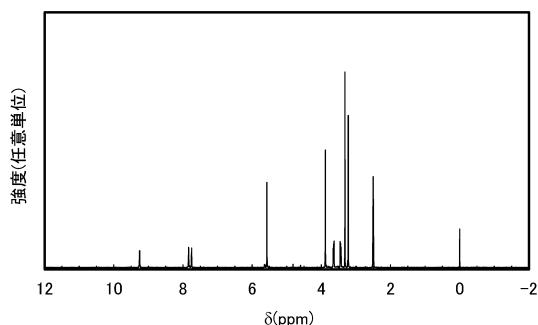
【図16】



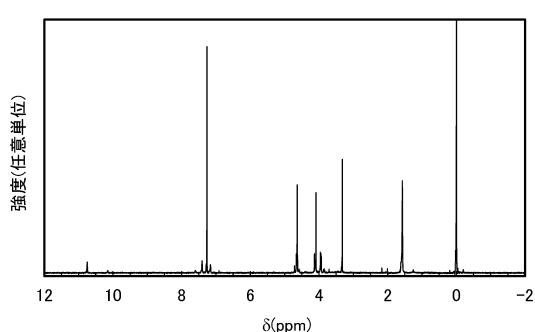
【図17】



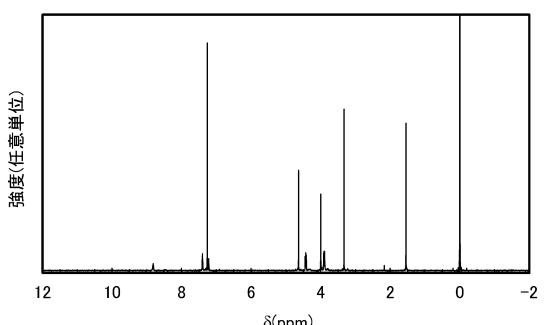
【図18】



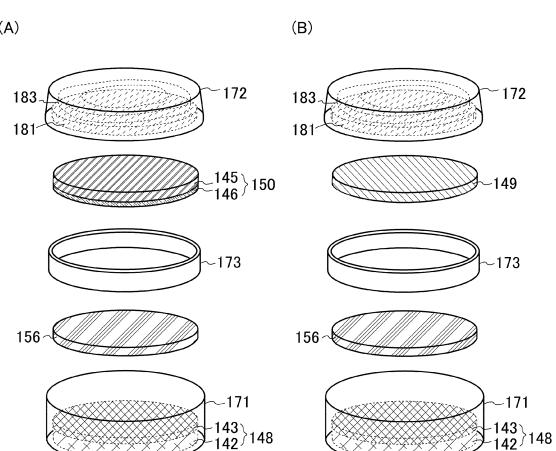
【図19】



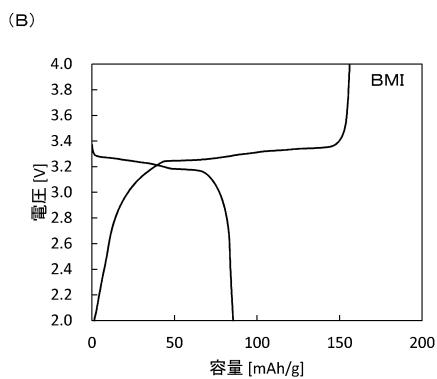
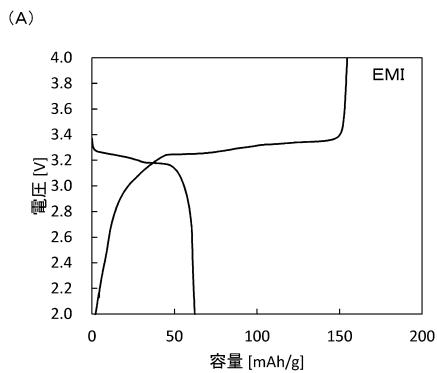
【図20】



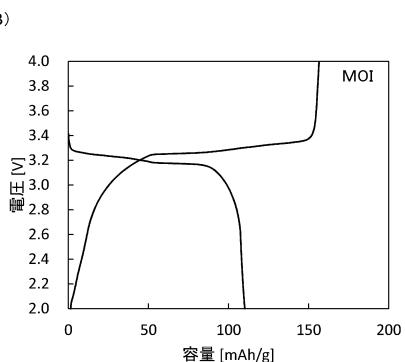
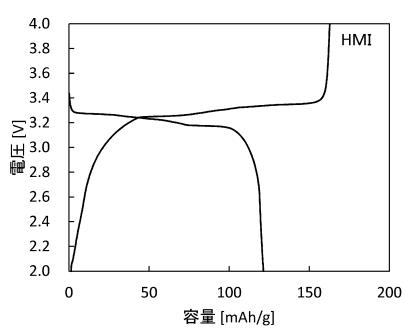
【図21】



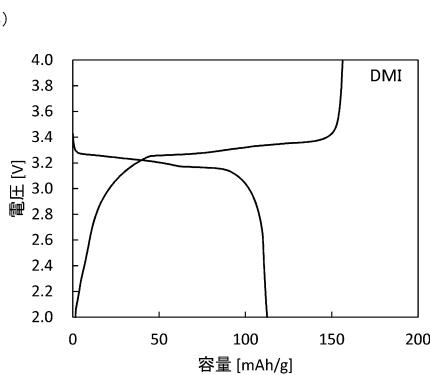
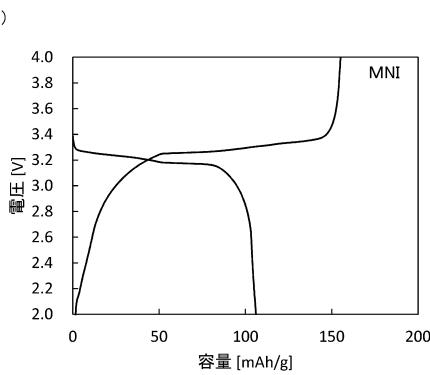
【図2-2】



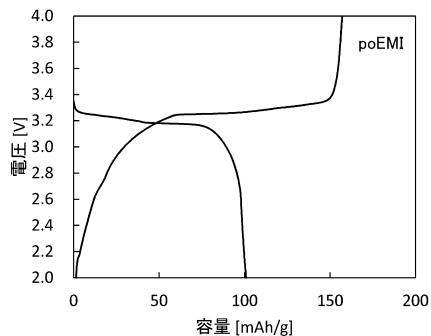
【図2-3】



【図2-4】

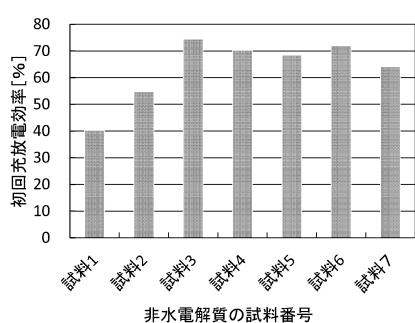


【図2-5】

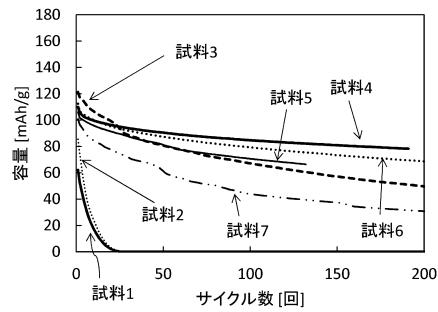


【図26】

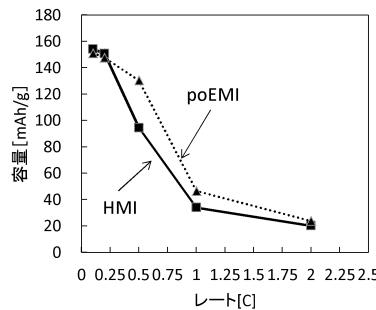
(A)



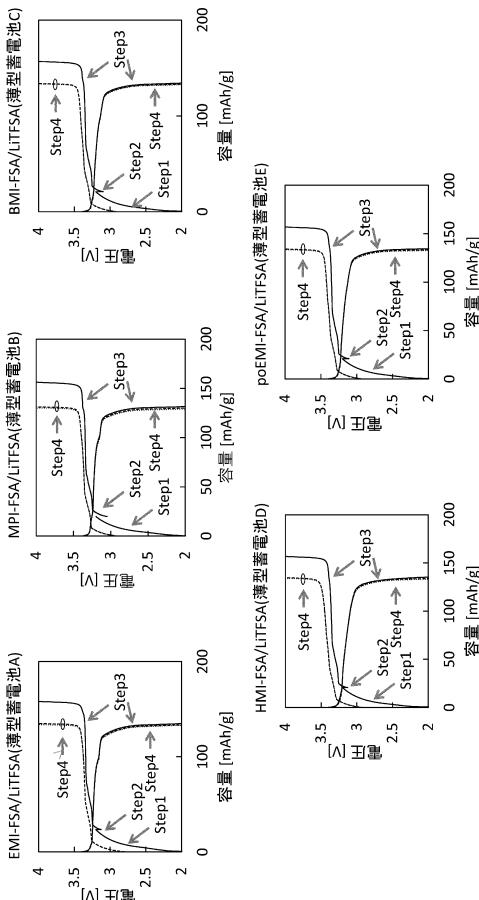
(B)



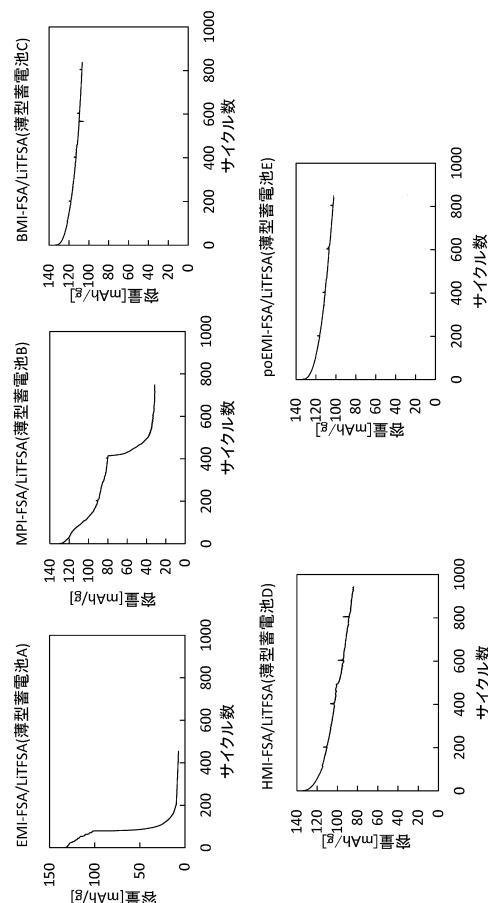
【図27】



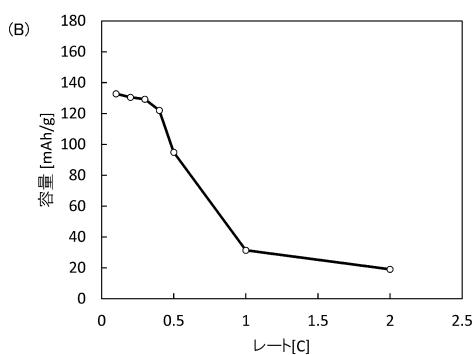
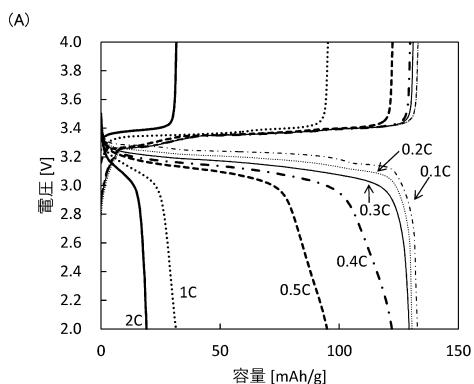
【図28】



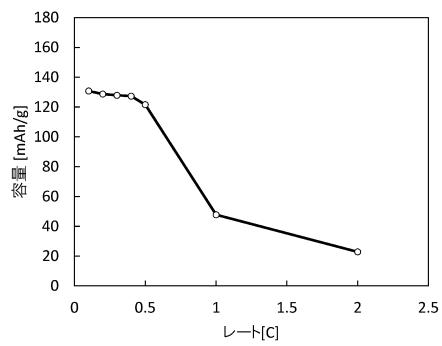
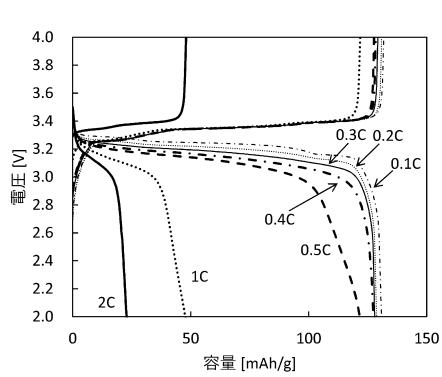
【図29】



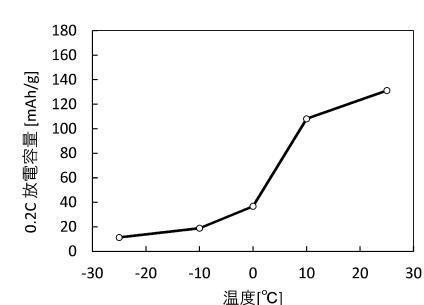
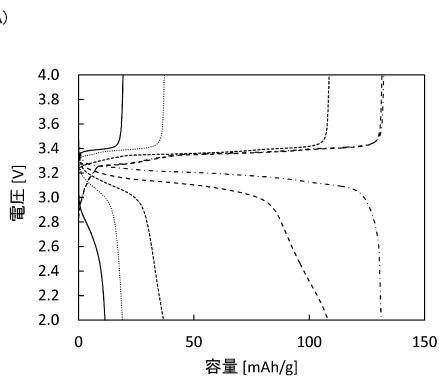
【図30】



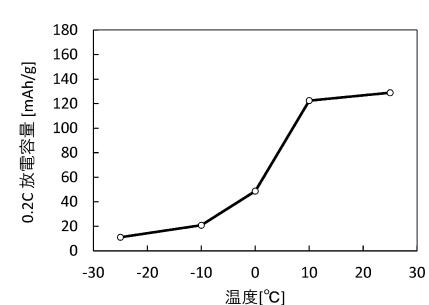
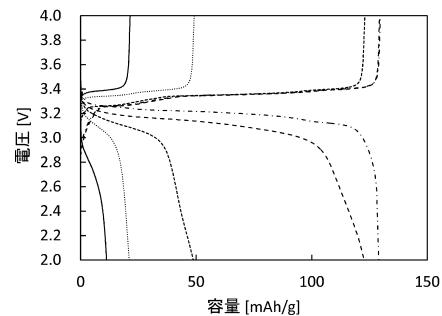
【図31】



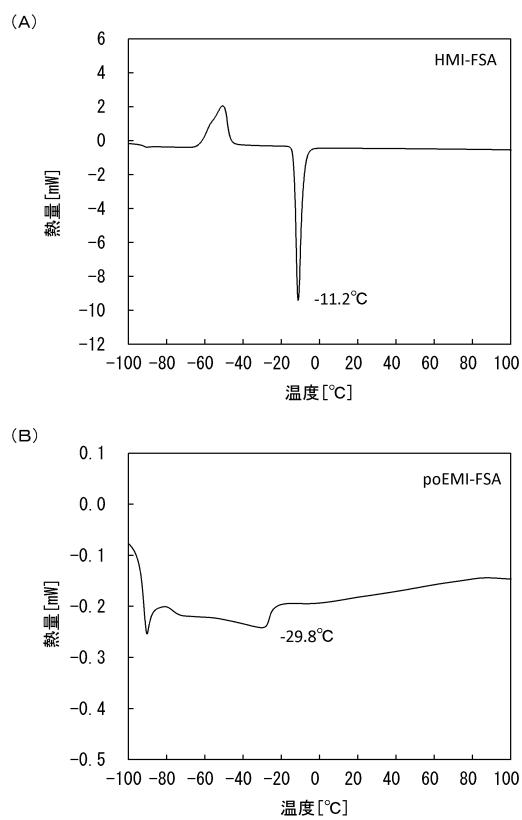
【図32】



【図33】



【図 3 4】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 智哉

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 赤樺 祐樹

(56)参考文献 特開2011-012033(JP, A)

特開2013-197061(JP, A)

特開2013-139425(JP, A)

特開2010-215512(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587

H01M 10/39